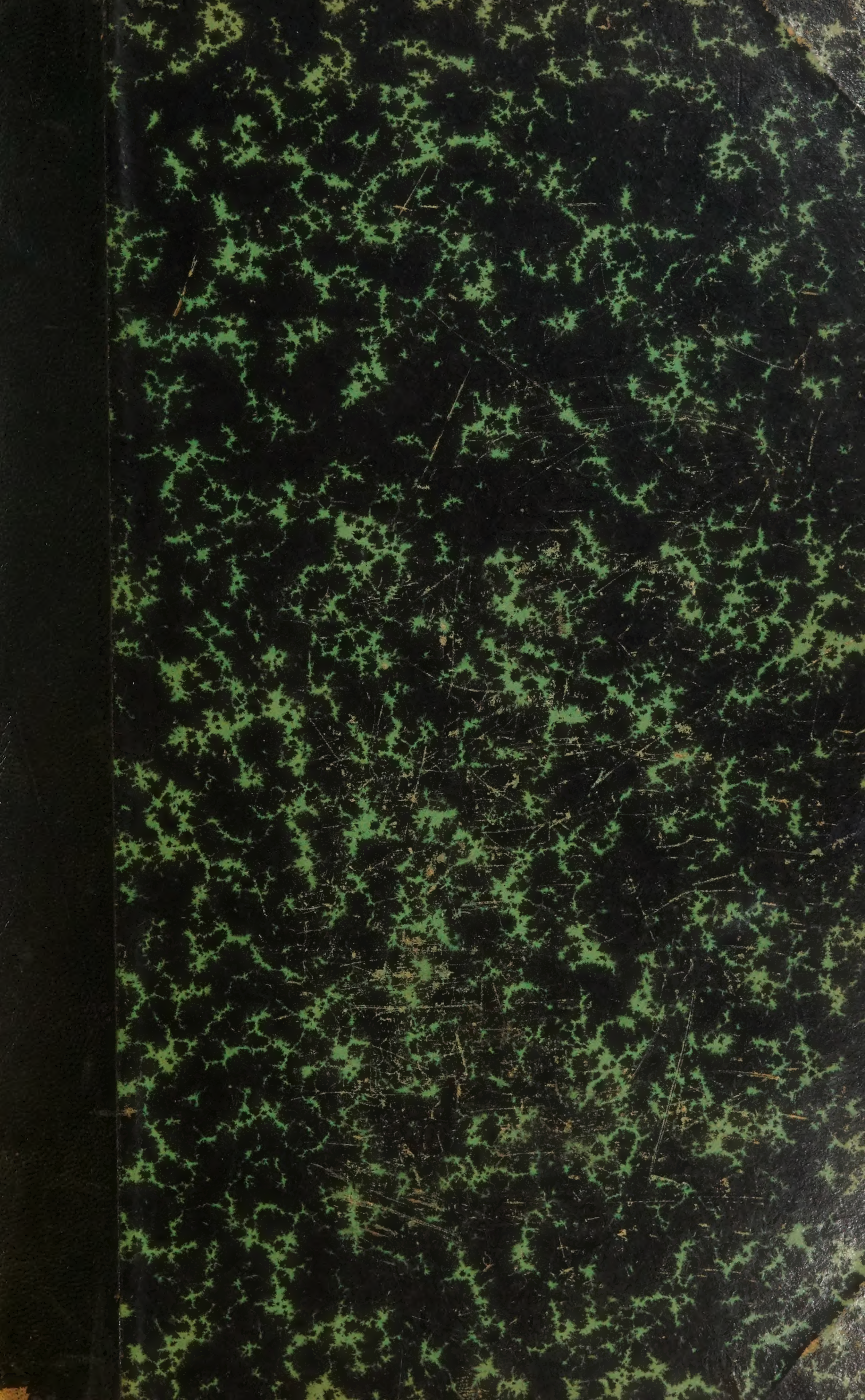






LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME IIIe. — Ire PARTIE

TRENTE-TROISIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

TRENTE-TROISIÈME ANNÉE

PARIS. — IMPRIMERIE L. BAUDOIN ET Ce, 2, RUE CHRISTINE.

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Compte rendu des Académies et Sociétés savantes
et Revues des Progrès accomplis dans les Sciences physiques
chimiques et naturelles

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

REVUE DES INVENTIONS NOUVELLES ET DES BREVETS FRANÇAIS ET ÉTRANGERS
INDUSTRIE MANUFACTURIÈRE DES ARTS CHIMIQUES

TRENTE-TROISIÈME ANNÉE DE PUBLICATION

JOURNAL MENSUEL FONDÉ ET DIRIGÉ

Par le Dr QUESNEVILLE

TOME TRENTE-TROISIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1889

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME IIIe. — 1re PARTIE

PARIS
CHEZ M. LE Dr QUESNEVILLE
Seul Propriétaire et Éditeur dudit Journal
12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME III[e]. — I[re] PARTIE

Livraison 565 — JANVIER — Année 1889

REVUE DES RÉCENTS PROGRÈS DE L'ANALYSE CHIMIQUE

Sur la détermination de l'acide phosphorique dans les scories Thomas.

Par le docteur M.-A. von Reis.

(*Zeitschrift für ang. Chem.*, 1888, p. 355.)

La détermination de l'acide phosphorique dans les scories de déphosphorisation du procédé Thomas a fait l'objet dans ces derniers temps d'un assez grand nombre de travaux. C'est une des questions qui, avec le dosage du phosphore dans le fer, ont été étudiées avec prédilection par les analystes.

Le sujet est important, en raison du grand intérêt qu'ont acquis les scories de déphosphorisation comme fumures, et il est plus complexe qu'il ne semblait au premier abord.

Une des difficultés capitales de cette analyse provenait de ce que plusieurs chimistes signalaient dans ces scories, à côté de l'acide phosphorique, du phosphore sous une forme différente, probablement sous la forme de phosphure de fer. Jusqu'à ce jour, je n'ai rencontré de semblables combinaisons dans aucune des nombreuses scories que j'ai examinées. Dans la silice séparée de la dissolution chlorhydrique de la scorie, je n'ai jamais trouvé que des traces de phosphore.

Les recherches de Thilo dans cette voie ont donné le même résultat négatif. Cependant les travaux de Klein et de Jensch ne permettent pas de douter que certaines scories contiennent effectivement du phosphore sous une forme insoluble dans l'acide chlorhydrique. Dans tous les cas la quantité de phosphore sous cet état serait toujours très faible, inférieure à 0.3 ou 0.4, exprimé en acide phosphorique. Comme, d'ailleurs, le cas se présente rarement, qu'il paraît en effet, limité à des scories d'origine déterminée, et qu'enfin la valeur de la scorie n'est basée que sur sa teneur en acide phosphorique, il n'y a pas de raison pour tenir compte de ce phosphore insoluble dans les analyses commerciales.

Quoi qu'il en soit, ce fait a eu pour conséquence de faire adopter des méthodes différentes pour l'attaque des scories ; delà, déjà une cause de diversité dans les résultats de l'analyse et dans la manière de les présenter.

Pour déterminer l'acide phosphorique dissous, on a également appliqué divers pro-

cédés. Sans trop exagérer, on peut dire que chaque laboratoire a le sien; et l'on comprend quelles fâcheuses conséquences peut avoir un tel état de choses lorsqu'il s'agit d'un produit d'une aussi grande importance commerciale.

Comme j'ai eu moi-même à en souffrir, je me suis appliqué à l'étude comparative des différentes méthodes proposées, en tenant compte surtout de leur rapidité et de leur sûreté.

Nous avons à nous occuper d'abord des procédés d'attaque de la scorie.

I. — MÉTHODE PAR FUSION DE KLEIN.

On attaque une partie de scorie avec trois parties d'un mélange de :

Chlorate de potasse	1 partie.
Carbonate de soude fondu	4 parties.

On reprend la fusion par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec; on reprend par l'eau et on sépare la silice.

Par cette méthode, le phosphure de fer éventuellement présent est sûrement oxydé et tout le phosphore mis en dissolution.

II. — ATTAQUE PAR L'EAU RÉGALE DE KOSMANN.

On traite la scorie par de l'eau régale à 100° centigrades, en remplaçant fréquemment l'acide nitrique. On sépare la silice.

Cette méthode assure une complète oxydation du phosphore à la condition que l'on insiste suffisamment sur l'action de l'eau régale. Klein a trouvé, en effet, que l'attaque des diverses scories, demande des temps très différents; en sorte que l'on court le risque, en abrégeant le traitement régalien, de laisser du phosphore dans le résidu.

III. — ATTAQUE PAR L'ACIDE NITRIQUE.

Les résultats obtenus par Jensch, en attaquant les scories par l'acide nitrique se confondent avec ceux que lui a donnés parallèlement l'attaque par fusion. L'auteur n'indique pas les détails opératoires. Il est probable que, comme dans le cas de l'eau régale, une longue digestion à 100° est nécessaire. Dans mes essais, j'ai chauffé au bain-marie 10 grammes de scorie avec 50 centimètres cubes d'acide nitrique $d = 1.2$ pendant 4 heures, après quoi j'ai séparé la silice.

IV. — ATTAQUE PAR L'EAU RÉGALE ET L'ACIDE SULFURIQUE.

D'après Brunnemann, on humecte 10 grammes de scorie avec 30 centimètres cubes d'eau; on chauffe ensuite avec 80 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et 50 centimètres cubes d'acide nitrique; on ajoute 10 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° Baumé et l'on fait bouillir pendant une demi-heure. On verse le tout dans un matras d'un litre contenant de l'eau chaude; on remplit à peu près le matras, en agitant: tout le gypse se dissout. Après refroidissement on complète le volume d'un litre et l'on évapore à siccité une partie aliquote pour séparer la silice. Les résultats concordent avec ceux du premier procédé.

L'attaque est difficile à conduire. Il faut surveiller l'ébullition et remuer fréquemment le matras, pour éviter les soubresauts causés par le dépôt du sulfate de chaux, qui peuvent provoquer des pertes par projection ou même briser le vase.

Les procédés suivants ne font pas usage de réactifs oxydants dans l'attaque de la scorie.

V. — ATTAQUE PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Klein traite 10 grammes de scorie par 150 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de poids spécifique 1.10. Il fait bouillir durant 60-70 minutes, filtre pour séparer la silice et étend la liqueur à 500 centimètres cubes.

Dans ce procédé, comme dans les suivants on n'a en vue que la solubilisation de l'acide phosphorique préexistant.

VI. — ATTAQUE PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE, D'APRÈS THILO ET KENNEPOHL.

Ces chimistes ont montré que la séparation de la silice est superflue. Les dérivés molybdiques de la silice ne se trouvent jamais mélangés qu'en très petites quantités avec le phosphomolybdate; ils sont d'ailleurs, aisément solubles aussi bien dans l'eau pure, que dans l'eau nitrique, en sorte que les lavages les éliminent facilement. Le précipité magnésien ne contient pas de silice.

Pour dissoudre la scorie, ces auteurs en délaient 10 grammes dans 100 centimètres cubes d'eau, ajoutent 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1.2, font bouillir pendant cinq minutes et complètent le volume de 500 centimètres cubes. Ils précipitent une partie aliquote par la liqueur molybdique et lavent le précipité avec de l'eau à 5 pour 100 d'acide nitrique.

VII. — MÉTHODE DE VOGEL.

On met 0 gr. 5 de scorie en contact avec 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique $d = 1.03$; on remue à quelques reprises et on laisse macérer pendant 24 heures. On filtre ensuite, on évapore la liqueur à siccité, on chauffe le résidu à 110°, on le reprend par de l'eau chaude acidulée d'acide nitrique et l'on traite la liqueur filtrée par le réactif molybdique.

VIII. — TRAITEMENT A L'ACIDE FLUORHYDRIQUE.

A. Müller, se fondant sur ce que la grande quantité de silice contenue dans les scories rend le dosage phosphorique pénible et incertain, propose de la traiter préalablement par l'acide fluorhydrique. Il n'indique pas les détails de son procédé. Dans les essais comparatifs que j'ai exécutés, j'ai traité 10 grammes de scorie, dans la capsule de platine, par 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique; après dissolution, j'ai ajouté 25 centimètres cubes d'acide fluorhydrique en solution concentrée et j'ai laissé la capsule exposée à une douce chaleur jusqu'à ce que le contenu en soit devenu épais. Finalement j'ai repris par H Cl dilué et étendu à un demi-litre.

IX. — ATTAQUE PAR L'ACIDE SULFURIQUE.

Mohr préconise, pour dissoudre la scorie, l'acide sulfurique dilué. Il broie dans un mortier 2 parties de scorie avec de l'acide sulfurique à 2 pour 100. Il complète le volume de 100 centimètres cubes et laisse digérer pendant une heure en remuant de temps à autre.

Je n'ai pas réussi à obtenir une solubilisation complète avec un acide aussi dilué. J'ai dû faire usage d'acide plus concentré et chauffer. Pour l'essai, j'ai pris 10 grammes de scorie, 150 centimètres cubes d'acide sulfurique $d = 1.10$ et j'ai fait bouillir pendant un quart d'heure. Dans ces conditions la solubilisation est parfaite.

X. — ATTAQUE PAR L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ.

Proposée par Eude, dans le but d'insolubiliser dès le principe la silice. D'après Loges, on prend 10 grammes de scorie, 50 centimètres cubes d'acide sulfurique à 35 pour 100 SO^4H^2 et l'on chauffe jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches. Après refroidissement, on étend à 500 centimètres cubes et l'on filtre.

Pour comparer entre eux ces 10 procédés de solubilisation, j'ai fait suivant chacun d'eux chaque fois deux attaques et j'ai dosé l'acide phosphorique, isolé par la liqueur molybdique, en pesant le pyrophosphate magnésien. Les liqueurs étaient ainsi concentrées, que 100 centimètres cubes correspondaient à 2 grammes de scorie. En en préle-

vant 32 centimètres cubes pour la précipitation molybdique et magnésienne, les centigrammes de pyrophosphate indiquent directement le pour cent d'acide phosphorique.

Les chiffres romains du tableau ci-dessous correspondent aux diverses méthodes que nous venons de passer en revue :

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Attaque 1.	Dosage 1.......	15.98	16.05	15.97	15.98	16.00	16.08	16.05	15.96	16.02	15.95
	Dosage 2.......	16.04	16.06	16.02	16.00	15.98	16.06	16.02	15.98	15.96	16.00
Attaque 2.	Dosage 1.......	16.07	16.01	16.00	16.02	15.97	16.07	16.07	16.04	15.93	15.96
	Dosage 2.......	16.02	16.07	15.75	15.97	16.04	16.04	16.01	16.08	16.01	15.96

Il ressort de ces chiffres qu'il est indifférent d'attaquer la scorie par tel ou tel procédé ; l'addition d'agents oxydants, comme la séparation de la silice n'offrent aucun intérêt.

Il est certain que si l'on avait affaire à des scories contenant du phosphore sous une forme différente de l'acide phosphorique, il serait indispensable, pour solubiliser tout le phosphore, d'employer des oxydants. Mais ce cas peut et doit être négligé dans la pratique, en raison des considérations que nous avons fait valoir plus haut.

Entre tous les procédés pour l'attaque de la scorie, nous choisissons donc le plus commode : l'attaque par l'acide chlorhydrique, sans séparation préalable de la silice. Nous nous sommes exclusivement servi de ce procédé dans la suite de cette étude, sauf contre indication particulière. Sans parler du temps nécessaire pour séparer la silice, la solubilisation par HCl est plus rapide que par aucun autre acide seul ou mélangé.

Toutefois, si pour une raison ou une autre, il devient nécessaire de séparer la silice, on attaquera par l'acide sulfurique concentré, en suivant les prescriptions que nous donnons plus loin.

Occupons-nous maintenant du dosage de l'acide phosphorique, amené en dissolution par l'un ou par l'autre des procédés examinés. Ici le nombre des méthodes ou des modifications de tous genres préconisées par les auteurs est encore plus considérable. Toutefois, nous pouvons les ranger toutes en deux groupes principaux :

Ou bien l'on précipite l'acide phosphorique par le molybdène, ou bien on le sépare directement sous forme de sel ammoniaco-magnésien. Dans le premier cas, le précipité molybdique est, suivant les uns, transformé en précipité magnésien, suivant les autres, directement employé à la détermination de l'acide phosphorique.

A. — *Détermination de l'acide phosphorique sous forme de sel ammoniaco-magnésien.*

On ajoute à la liqueur une quantité de solution de nitrate d'ammoniaque (1), telle que le mélange contienne de 15 à 20 pour 100 de nitrate d'ammoniaque AzH^4AzO^3. Si l'ammoniaque produit un précipité, on le redissout avec quelques gouttes d'acide nitrique. On porte à l'ébullition et on ajoute de la liqueur molybdique (2) à raison de 70 à 80 centimètres cubes par décigramme d'acide phosphorique.

(1) Nitrate d'ammoniaque.................................. 1100 grammes.
Eau.. 1000 grammes.
Ammoniaque $d = 0.91$.................................. 300 centimètres cubes.

(2) Molybdate d'ammoniaque.................................. 150 grammes.
Eau.. 1000 grammes.

Lorsque l'on a opéré avec 10 grammes de scorie, étendu à 500 centimètres cubes et prélevé 32 centimètres cubes pour le dosage, il suffit de 50 centimètres cubes de liqueur au nitrate d'ammoniaque et 75 centimètres cubes de liqueur molybdique.

Après 10 minutes, un quart d'heure de chauffage à 70°-80°, on laisse refroidir, on recueille sur filtre et on lave avec les précautions connues, on dissout et on précipite par 20 centimètres cubes de mixture magnésienne, ajoutée goutte à goutte. Après 2 heures de repos on filtre, on lave, finalement avec de l'alcool pour hâter la dessiccation du précipité. On calcine dans un creuset de porcelaine.

Le point délicat de ce procédé consiste à obtenir un pyrophosphate calciné blanc. Lorsque le précipité est un peu volumineux, cette condition n'est pas toujours facile à remplir : le produit de la calcination, blanc extérieurement, reste plus ou moins noirâtre à l'intérieur. Pour réussir à coup sûr, il faut laisser le creuset devant la porte du moufle jusqu'à parfaite calcination du filtre, puis le porter pendant une heure dans la partie chauffée au rouge clair. Plus la température est élevée, durant cette seconde période, plus sûrement on atteint le résultat cherché.

Les creusets de porcelaine doivent être tarés avant la calcination, parce que le pyrophosphate en attaque facilement l'émail.

Le pyrophosphate obtenu n'est jamais d'un blanc parfait ; il offre une nuance jaune plus ou moins prononcée, due à des traces de molybdène ou de vanadium. Lorsqu'on le redissout dans un acide, il laisse un petit résidu. Mais l'expérience montre que ces impuretés ne forment au maximum qu'un demi pour 100 de l'acide phosphorique. Lorsqu'on redissout le pyrophosphate, que l'on sépare par H^2S les métaux précipitables par ce réactif, que l'on reprécipite et calcine, la différence entre les deux résultats n'atteint jamais 0.1 d'acide phosphorique pour 100 de substance analysée.

B. — *Pesée du phosphomolybdate d'ammoniaque.*

La liqueur oxydée par ébullition avec acide nitrique est additionnée de nitrate d'ammoniaque à concurrence de 20-25 pour 100 de sel sec pour 100 de liqueur, chauffée à 90°, précipitée par la liqueur molybdique et abandonnée au repos jusqu'à parfaite clarification.

Le précipité est lavé 4 fois au nitrate d'ammoniaque, 3 fois à l'eau pure, 2 fois à l'alcool, 1 fois à l'éther, puis séché à 100-110° jusqu'à poids constant.

Cette méthode exige une dessiccation d'environ 3 heures et, pour sécurité, une pesée de contrôle; il s'ensuit qu'elle est à peine plus rapide que la méthode A. Elle comporte une source d'erreur du fait de la réduction plus ou moins profonde qu'éprouve l'acide molybdique au contact du papier à filtrer. Le précipité pesé contient 3.794 pour 100 d'acide phosphorique.

C. — *Pesée à l'état de phosphomolybdate de molybdène.*

D'après Meineke, on traite la dissolution phosphorique (32 centimètres cubes), par 100 centimètres cubes d'eau, 100 centimètres cubes d'ammoniaque $d = 0.92$ et 100 centimètres cubes d'acide nitrique $d = 1.36$. On chauffe, puis on laisse refroidir à 50° environ et on précipite par le molybdate d'ammoniaque.

On filtre et on lave comme en B.

Après dessiccation, on sépare le filtre du précipité et on calcine à très basse température dans une capsule de platine; on ajoute ensuite le précipité et on chauffe en *remuant continuellement* entre 4 et 500° degrés jusqu'à ce que la masse ait pris une couleur bleu-vert foncé uniforme.

Le produit calciné contient 4.018 pour 100 d'acide phosphorique.

Les résultats sont plus exacts que ceux de B. La méthode est plus rapide ; seulement, dans le cas où l'on a des dosages nombreux à exécuter, elle devient incommode en raison des 5 à 6 minutes de remuage constant que nécessite chaque calcination.

D. — *Titrage de l'acide molybdique d'après Thilo.*

On traite la dissolution phosphorique comme d'ordinaire par le nitrate d'ammonium ammoniacal et l'acide nitrique ; on chauffe à 70° et l'on précipite par le molybdène. On filtre à chaud et on lave, jusqu'à réaction neutre, avec une liqueur à 20 pour 100 de nitrate d'ammoniaque. On passe le précipité et filtre dans une capsule de porcelaine et l'on ajoute de l'ammoniaque titrée jusqu'à ce que le précipité se dissolve en une liqueur incolore. On ajoute du tournesol et on titre l'excès d'ammoniaque à l'acide normal.

Thilo établit le titre de sa liqueur ammoniacale à l'aide du phosphate de soude. Il vaut mieux prendre comme étalon une scorie dont on ait déterminé par pesée le titre en acide phosphorique.

Dans tous les cas où il n'est pas indispensable de doser avec une grande exactitude, cette méthode est préférable à toute autre, à cause de sa rapidité et de sa commodité. Thilo a défendu son procédé contre toutes les objections qu'on lui a faites ; je ne puis, pour ma part, que confirmer toutes ses observations. La quantité d'acide chlorhydrique employée à la dissolution n'influence nullement le résultat ; le précipité molybdique est de composition bien constante pourvu qu'on ait le soin d'opérer dans des conditions toujours comparables.

C'est au titrage que les chimistes non familiarisés avec cette méthode, éprouvent quelques hésitations parce que le virage de l'indicateur n'est pas subit, mais régulièrement progressif. On ne peut d'ailleurs se servir à cet effet que de tournesol ou d'azolithmine ; les essais avec d'autres indicateurs n'ont donné aucun bon résultat. L'azolithmine est préférable au tournesol, parce qu'il est plus facile, avec elle, d'obtenir des teintes de même intensité. Il est difficile de décrire la nuance qui correspond à la neutralité, c'est-à-dire Am^2 pour 1 $Mo O^3$; mais avec un peu d'habitude ce point se saisit très bien.

Dans mes essais, après avoir dissous le précipité à l'ammoniaque titrée, la liqueur étendue à 100 centimètres cubes, j'ajoutais 1 centimètre cube de solution d'azolithmine à 1 pour 100. Pour un essai, on prend une portion de liqueur phosphorique, correspondant à 0.25 de scorie pour ne pas avoir à craindre un lavage imparfait.

On titre avec de l'ammoniaque contenant environ 7 grammes $Az H^3$ au litre.

F. — *Titrage de l'acide molybdique avec l'acétate de plomb.*

Schindler traite la solution oxydée provenant de 0 gr. 5 de scorie par de la liqueur de nitrate d'ammonium, de façon que la solution contienne 25 pour 100 de ce sel sec. Il ajoute ensuite 100 centimètres cubes de liqueur molybdique additionnée de 15 grammes d'acide citrique au litre et porte le tout au bain-marie jusque vers 55°. Après 10 minutes il filtre, lave, dissout à l'ammoniaque, ajoute 20 centimètres cubes de mixture magnésienne et étend à 250 centimètres cubes. On jette sur un filtre sec et l'on prélève 50 centimètres cubes = 0 gr. 1 de scorie pour titrer.

A cet effet, on acidule légèrement avec acide acétique et l'on étend à 300 centimètres cubes environ avec de l'eau bouillante. On fait couler aussitôt la liqueur titrée d'acétate de plomb de façon à en avoir un demi à un centimètre cube en excès et l'on revient avec une liqueur molybdique titrée.

La première liqueur est une solution d'acétate de plomb à environ 50 grammes $Pb Ac^2$ et 5 grammes d'acide acétique cristallisable au litre.

La liqueur molybdique contient environ 25 grammes de molybdate d'ammonium au litre.

Comme indicateur, on se sert d'une solution étendue, incolore, de tannin, que l'on dépose par gouttes séparées sur une assiette de porcelaine graissée. L'acide molybdique donne avec le tannin une liqueur orangée très intensément colorée.

Le titre de la liqueur plombique est fixé au moyen de molybdate d'ammoniaque pur.

La réaction est très sensible et les résultats des dosages concordent à une goutte

près. La méthode est en somme plus exacte que la précédente (E), mais comme le terme de la réaction doit être cherché à la goutte, elle demande une certaine habitude et quelque attention.

Disons en passant quelques mots des autres méthodes qui reposent sur la détermination de l'acide molybdique du précipité jaune :

1° Réduction de l'acide molybdique par le zinc et titrage au permanganate.

2° Réduction par le chlorure d'étain, élimination de l'excès de sel stanneux par le bichlorure de mercure et titrage au permanganate. Ces deux méthodes, étudiées par moi.

3° Réduction de l'acide molybdique par le chlorure d'étain : élimination de l'excès d'oxyde d'étain par le bichlorure de mercure, réoxydation par un excès de bichromate, retour avec le chlorure ferreux et titration finale avec le bichromate (E. Campbell).

Ces trois méthodes sont plus ou moins incommodes et bien qu'elles puissent fournir de bons résultats, nous préférons les précédentes.

G. — *Détermination de l'ammoniaque du précipité molybdique.*

Isbert et Stutzer précipitent le phosphomolybdate à 70° centigrades, maintiennent la liqueur pendant une vingtaine de minutes à cette température, filtrent après refroidissement et lavent à l'eau. Précipité et filtre sont mis à bouillir avec de la soude caustique dans un matras relié à un appareil d'absorption où l'ammoniaque dégagé est reçu dans de l'acide sulfurique titré. Le rapport Az — $P^2O^5 = 1 : 1.6535$.

Cette méthode ne semble pas très recommandable ; elle se base sur la constance de la teneur en ammoniaque du précipité jaune. En l'admettant, de principe, on doit reconnaître cependant qu'un peu de sel ammoniacal peut être retenu par un précipité quelque peu volumineux, même si le lavage est très soigné, et comme 1 gramme d'azote correspond à plus de 1 gr. 1/2 de P^2O^5, les risques d'erreur sont assez considérables. De fait, dans nos analyses d'essai, avec une liqueur d'acide phosphorique de titre connu, nous avons trouvé 43 centimètres cubes et 44 cent. cubes 3 d'acide sulfurique neutralisé, ce qui correspondait, dans notre expérience, à 15.86 — 16.34 pour 100 d'acide phosphorique. L'écart est anormal.

K. — *Titrage à l'urane, d'après C. Mallot.*

Modification du titrage connu ; elle repose sur la propriété de l'oxyde d'urane de former avec le pigment de la cochenille, en liqueur neutre ou très légèrement acide, une laque verte. En présence d'acide phosphorique, l'urane est précépité et ce n'est qu'après insolubilisation de tout l'acide phosphorique qu'il agit sur la cochenille et fait virer sa nuance rosée en la couleur bleue-verte de la laque.

Pour titrer par cette méthode, on dissout le précépité magnésien avec de l'acide nitrique $d = 1.2$; on lave le filtre à l'acide faible. La liqueur filtrée est additionnée de teinture de cochenille, — 0 cent. cube 5 de décoction de 1 gramme de cochenille dans 100 centimètres cubes d'eau — et neutralisée par l'ammoniaque à coloration violette. On acidule très légèrement avec acide acétique, on rajoute 100 centimètres cubes d'eau et on chauffe à l'ébullition. On ajoute de la liqueur d'acétate d'urane jusqu'à ce que la coloration rose ait pris un ton gris, puis après un nouveau temps d'ébullition, on achève le tirage ; avec un peu d'habitude le point de virage se saisit nettement. Pour obtenir la plus grande sensibilité, il ne faut ni trop ni trop peu de cochenille. Les résultats concordent d'une manière satisfaisante : écart maximum, 0 cent. cube 1. Pour fixer le titre des liqueurs, on s'est servi d'une solution d'acide phosphorique dont 1 centimètre cube correspondait à 0 gr. 0325 de pyrophosphate magnésien.

I. — *Titrage à l'urane, d'après Mohr.*

La solution sulfurique de la scorie est traitée par 20—25 centimètre cubes d'une solution à 1 pour 100 de ferricyanure de potassium pour insolubilisation du fer. L'auteur

ajoute ensuite 1 gramme d'acétate de sodium et titre à l'urane. L'incertitude du titrage à l'urane se trouve augmentée par la présence de la teinte bleue du fer. Les analyses de Mohr ne sont d'ailleurs pas favorables.

L. — *Précipitation directe de l'acide phosphorique par la mixture magnésienne en présence d'acide citrique.*

J. Laubheimer a le premier utilisé l'acide citrique pour l'analyse des scories Thomas; il traite la liqueur phosphorique débarassée de silice, contenant de 1 à 2 décigrammes d'acide phosphorique, par 20 centimètres cubes de liqueur citrique et (500 grammes d'acide citrique dans 1 litre) 50 centimètres cubes d'ammoniaque $d = 0.92$. Il refroidit et ajoute 20 centimètres cubes de mixture magnésienne en remuant avec une baguette de verre jusqu'à ce que le liquide soit devenu opaque par le précipité formé.

Müller a proposé de modifier ce *modus operandi* comme suit : Traitement de la scorie au bain-marie, par l'acide chlorhydrique. Après deux heures, la séparation de la silice est complète. Prélèvement d'une portion de liqueur correspondant à 1 gramme de scorie, addition de 20 centimètres cubes de liqueur citrique, neutralisation par l'ammoniaque, addition à la liqueur refroidie de 25 centimètres cubes de mixture magnésienne, puis, après un temps de remuage, nouvelle addition d'ammoniaque. En opérant ainsi, on doit éviter la séparation de phosphate de chaux.

A son tour J.-H. Vogel a modifié les données de Müller. Il dissout la scorie dans l'acide chlorhydrique bouillant $d = 1.10$; à une quantité de liqueur filtrée correspondant à 0 gr. 5 de scorie, il ajoute 10 centimètres cubes de liqueur citrique, neutralise à peu près par l'ammoniaque, ajoute 20 centimètres cubes de mixture magnésienne et remue pendant 2 minutes; après quoi nouvelle addition de 12 centimètres cubes d'ammoniaque $d = 0.92$ et remuage pendant 1 minute. Tout en suivant à la lettre les indications de Vogel, je n'ai pas obtenu de résultats satisfaisants. Les dosages tombaient de 0.2 à 0.8 pour 100 trop haut.

L'analyse de pyrophosphate a montré que cela était dû principalement à de l'acide silicique, à du fer et à de la chaux entraînés avec le précipité magnésien.

Dans dix pyrophosphates réunis, j'ai trouvé :

	gr.
Silice	0.018
Chaux	0.034
Oxyde de fer	0.070

Un autre inconvénient du procédé consiste dans la lenteur de la filtration. Il a fallu de 3 à 4 heures pour recueillir chaque précipité et le laver, de telle sorte que la rapidité d'exécution n'est qu'apparente. Cependant, comme les bases de cette méthode sont bonnes, je me suis attaché à en faire disparaître les défauts d'application.

Le principal défaut venait, à mon gré, de l'incomplète séparation de la silice qui ne peut être totalement insolubilisée par la seule ébullition pendant une demi-heure avec de l'acide chlorhydrique. C'était le cas ici d'appliquer la méthode d'atttaque par l'acide sulfurique concentré de Loges (n° X). Mais ici, il est nécessaire de traiter la laque très finement pulvérisée, passant tout entière au tamis de 0 millim. 2; autrement les grains trop grossiers s'entourent d'une couche de sulfate de chaux qui les protège contre l'attaque ultérieure de l'acide. Le produit commercial, la farine de scorie, n'est pas assez fin. Pour me dispenser d'un nouveau broyage, j'ai opéré comme suit :

Je mouille 10 grammes de scorie avec un peu d'eau, j'ajoute 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et je chauffe la capsule couverte, à bonne ébullition, pendant quelques minutes. J'éloigne du feu et j'ajoute, avec précaution, 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Je chauffe maintenant jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches. Tout ceci dure environ une demi-heure. Avec une capsule bien couverte il n'y a aucune projection à redouter.

Après que la capsule s'est refroidie durant un quart d'heure environ, je reprends par

100 centimètres cubes d'eau, et je chauffe, en remuant, jusqu'à ce que la liqueur apparaisse colorée en vert, c'est-à-dire jusqu'à dissolution des sels de fer.

Si l'on avait chauffé trop fort, on observerait un précipité rouge d'un sel de fer contenant de l'acide phosphorique, qui ne se redissout pas dans les conditions indiquées.

On passe le tout dans un matras de 500 centimètres cubes et, après refroidissement, on comptète le volume. Il faut tenir compte de l'espace occupé par le précipité insoluble de sulfate de chaux et de silice, lequel, dans notre cas, est d'environ 4 centimètres cubes. On ajoute donc 4 centimètres cubes d'eau en sus des 500 centimètres cubes et on filtre.

Je prends 32 centimètres cubes du liquide filtré que je traite par 10 centimètres cubes de liqueur citrique et 25 centimètres cubes d'ammoniaque $d = 0.92$. Après refroidissement j'ajoute 25 centimètres cubes de mixture magnésienne et je remue.

S'il ne se produit pas un trouble immédiat, c'est que la quantité d'ammoniaque ajoutée est insuffisante ; il faut alors en rajouter avec précaution. Il est d'ailleurs facile d'atteindre le point d'équilibre convenable : la liqueur primitivement verte devient brune lorsque la neutralité est à peu près réalisée, puis repasse au vert lorsqu'il y a un petit excès d'ammoniaque.

Dans de bonnes conditions, le précipité se forme instantanément lorsque l'on remue. J'ajoute alors de nouveau 20 centimètres cubes d'ammoniaque, je remue durant une minute.

Le précipité se dépose rapidement. Dès qu'il s'est formé une zone claire à la surface, on peut filtrer : la séparation du sel magnésien est complète et jamais l'on n'observe de nouveau dépôt dans la liqueur filtrée (1).

En général après dix minutes je filtre ; l'analyse s'achève suivant les indications de A.

Cette méthode permet de faire en deux heures et demie une double analyse :

Peser et dissoudre	1/2 heure.
Refroidir et traiter par SO^4H^2	1/4 d'heure.
Ramener au volume, etc., filtrer	20 minutes.
Précipiter et laisser déposer	1/4 d'heure.
Filtrer, laver	20 minutes.
Sécher	1/4 d'heure.
Calciner, peser	40 minutes.

On verra, dans le tableau comparatif que je donne plus loin, que, sous le rapport de l'exactitude, cette méthode ne le cède à aucune de celles que j'ai examinées.

M. — *Précipitation molybdique en présence d'acide citrique.*

D'après les auteurs, l'acide citrique n'empêche par la précipitation des dérivés molybdiques de l'acide phosphorique. J'ai cherché à tirer parti des propriétés dissolvantes de cet acide organique à l'égard d'autres composés pour obtenir des précipités molybdiques de composition bien constante (2).

On arrive en effet à ce résultat. Pour que la précipitation soit complète, il faut opérer à l'ébullition et maintenir quelques minutes les liqueurs à 100°. L'analyse du produit calciné au rouge naissant a donné en moyenne :

---

(1) D'après F. Seyfert, on provoque la formation rapide d'un phosphate ammoniaco-magnésien grenu, non adhérent aux parois, en se servant pour agiter le liquide non d'une baguette de verre, mais d'une plume ébarbée très courte. On en frictionne fortement les parois du gobelet à précipiter.

La différence avec la précipitation provoquée par le frottement avec la baguette de verre est très sensible ; outre l'état très différent du précipité, la séparation est achevée en beaucoup moins de temps ; on peut filtrer dès qu'il se forme à la surface une zone de liqueur limpide (*Chemiker Zeitung*, 17 octobre 1888).

(2) La suite de cette étude ne présentant pas d'intérêt pratique immédiat, nous abrégeons cette dernière partie du mémoire de M. V. Reis.

Acide molybdique	97.62
Acide phosphorique	3.10
TOTAL	100.72

L'excédent résulte de ce que tout le molybdène a été calculé en acide molybdique, alors que le produit contient de l'oxyde de molybdène.

On voit que la quantité d'acide phosphorique trouvée est sensiblement inférieure à celle que l'on admet dans le calcul de l'acide phosphorique du produit calciné d'après la méthode de Meineke. Je m'occupe de rechercher la cause de cette différence.

N. — *Calcination du précipité jaune de la méthode B.*

On a calciné les précipités jaunes recueillis et pesés dans les analyses de contrôle de la méthode B. Le précipité jaune passe à l'orangé foncé, puis il prend la teinte bleu foncé du phosphomolybdate d'oxyde de molybdène de Meineke. On a continué à calciner, tout en remuant avec un gros fil de platine jusqu'à ce que la masse paraisse à peine rouge. Les résultats sont bien concordants et meilleurs que par la pesée du précipité jaune. La teneur du produit en acide phosphorique est ressortie = 3.65 pour 100.

Voici les résultats fournis par ces différentes méthodes :

NUMÉROS.	MÉTHODES PAR PESÉES.						MÉTHODES PAR TITRAGE.			
	A	B	C	L	M	N	E	F_I	F_{II}	K
	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
1	16.43	»	16.45	»	»	»	»	»	»	»
2	16.45	»	»	»	»	»	»	16.40	»	»
3	15.99	»	»	»	»	»	»	15.98	»	»
4	16.52	»	»	16.60	»	»	»	16.53	»	16.50
5	16.76	»	»	»	»	»	»	16.75	»	»
6	15.57	»	15.48	»	»	»	»	15.47	»	»
7	16.03	»	15.96	»	»	»	»	15.91	»	»
8	16.82	»	16.79	»	»	»	»	16.69	»	»
9	15.94	»	15.99	»	»	»	»	16.01	»	»
10	13.95	»	»	»	»	»	13.88	13.95	»	»
11	13.48	13.64	»	13.48	13.53	13.62	13.50	13.43	»	13.40
12	16.75	16.70	»	16.74	16.58	16.72	16.88	16.76	»	16.73
13	18.50	18.38	»	18.50	18.40	18.43	18.50	18.45	»	»
14	16.29	»	»	»	»	»	16.09	16.15	»	»
15	16.22	»	»	16.15	16.25	»	16.18	16.18	»	»
16	16.05	»	»	16.03	»	»	16.08	16.04	16.00	»
17	16.04	»	»	»	»	»	15.96	16.07	15.79	»
18	16.03	»	»	»	»	»	15.93	15.99	16.08	»
19	15.95	16.00	»	»	15.80	16.00	16.16	15.72	15.75	»
20	14.47	14.50	»	14.50	14.68	14.46	14.50	14.49	14.45	»
21	14.60	»	»	14.82	»	»	»	14.73	14.80	14.67
22	15.25	»	»	15.29	15.31	»	»	15.20	15.16	15.20
23	15.70	»	»	15.74	15.79	»	15.72	15.72	15.65	15.65
24	15.75	»	»	»	»	»	15.68	15.85	15.93	15.70

Les résultats de F_I ont été obtenus avec la méthode de précipitation de Schindler ; ceux de F_{II} avec la méthode de Meineke. Je n'ai pas fait figurer les résultats des méthodes D, G et J, que les essais préalables ont fait reconnaître comme défectueuses.

Nous concluons que le procédé qui réunit au plus haut degré l'avantage de la rapidité d'exécution et l'exactitude est celui de Müller, avec la modification que nous avons décrite. Si l'on n'a à faire qu'un petit nombre d'analyses de scories et qu'on ne soit pas

spécialement pressé, on se servira avec avantage de la méthode de Kennepohl. Enfin, dans le cas où il serait indispensable de fournir très rapidement les résultats, on pourra employer la méthode de titrage de Thilo.

Sur le dosage du soufre dans le fer.

Conférence tenue devant la Société allemande de chimie appliquée.

Par C. Meineke.

(*Zeitschrift für angew. Chem.*, 1888, p. 376.)

Le procédé le plus communément appliqué pour le dosage du soufre dans le fer consiste à dissoudre le fer dans l'acide chlorhydrique et à recueillir l'hydrogène sulfuré dégagé soit pour le transformer en un sulfure métallique que l'on pèse, soit pour l'oxyder et doser l'acide sulfurique formé.

S'il ne s'agit que d'une analyse qualitative ou d'un dosage approché, on estime la quantité d'hydrogène sulfuré par la coloration produite sur une lame d'argent ou sur un papier imbibé de sel de cadmium.

Ces méthodes colorimétriques sont assez employées dans les usines métallurgiques de Suède.

Les plus anciennes méthodes de détermination de l'acide sulfhydrique dégagé reposent sur la formation d'un sulfure métallique, le plus souvent en solution alcaline ou neutre, sulfures de plomb, d'argent, de cuivre, de zinc, de cadmium, etc.

Les procédés qui transforment le gaz sulfhydrique par oxydation en acide sulfurique sont de beaucoup plus pratiques. On s'est servi pendant longtemps du brome; plus tard on a fait usage de permanganate; enfin récemment on s'est servi de l'eau oxygénée en solution alcaline, réactif dont Classens et Bauer (1) nous ont fait connaître les propriétés oxydantes énergiques.

Eliasberg a simplifié le procédé en recevant l'hydrogène sulfuré dans une solution d'eau oxygénée d'alcalinité connue et titrant en fin d'expérience l'excès d'alcali. La différence est équivalente à l'acide sulfurique formé.

Dans les analyses de soufre des fers et aciers, substances qui ne contiennent généralement que des dixièmes pour cent, souvent même une fraction de dixième de soufre, le dosage par pesée de l'acide sulfurique est certainement préférable.

Voici comment je pratique ce procédé :

Je dissous le fer dans un matras de 500 centimètres cubes environ fermé par un bouchon à deux trous. Par l'un des trous passe la douille d'un entonnoir à boale, à robinet dont l'ouverture inférieure touche le fond du matras, et dont l'orifice extérieur peut être mis en communication, par l'intermédiaire de tubes en verre et en caoutchouc, avec un appareil à production d'hydrogène.

Les gaz dégagés se rendent par un tube qui traverse l'autre trou : 1° dans un matras vide d'environ 250 centimètres cubes de capacité destiné à arrêter les gouttelettes acides entraînées, 2° dans deux appareils de condensation successifs. Ceux ci sont formés d'un matras à fond plat, à la partie inférieure duquel sont soudées, à droite et à gauche des boules de 50 centimètres cubes environ.

Le liquide oxydant est formé de 50 centimètres cubes de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée à 2,5 pour 100) et de 10 centimètres cubes de lessive caustique (1 hydrate de sodium solide, 3 d'eau).

Pour dissoudre le fer, je me sers d'acide chlorhydrique d'environ 1.1 de poids spécifique (1 vol. HCl $d = 1.19$ et 1 vol. eau), que je fais arriver par l'entonnoir à robinet,

---

(1) *Berichte*, 1880, p. 1062.

poussé par un courant lent de gaz hydrogène pur qui balaie l'appareil durant toute l'opération. Lorsque l'attaque du feu se ralentit, je chauffe très doucement. Au bout de deux heures environ, la dissolution est achevée ; une nouvelle addition d'acide et un nouveau chauffage ne donnant plus lieu à aucun dégagement de gaz.

Lorsqu'on a affaire à des fers contenant peu ou point de graphite, la fin de l'attaque se reconnaît à l'œil. Mais certains fers, notamment les fers Thomas, laissent un résidu qui s'attaque très lentement et qui résiste à l'acide dilué bouillant. Le résidu qui parait être dans ce cas un phosphure de fer est une poudre lourde, brillante, qui, à l'essai, fournit très peu ou point de soufre.

Je remarquerai, en passant, que les gaz qui s'échappent du deuxième appareil à absorption offrent encore l'odeur spéciale de l'hydrogène provenant de l'attaque d'un fer carburé. Les carbures d'hydrogène qui prennent naissance dans ces conditions résistent donc, au moins en partie, à l'oxydation par l'eau oxygénée alcaline.

En général, tout l'hydrogène sulfuré formé se trouve condensé et oxydé dans le premier appareil à absorption. Toutefois, lorsque l'attaque a été trop vive ou le courant de gaz hydrogène trop copieux, il n'est pas rare d'en trouver une fraction dans le second appareil. Dans le cas où ce dernier fournirait plus de 3 milligrammes de sulfate de baryte, il faudrait considérer l'analyse comme douteuse.

Pour précipiter la liqueur oxygénée, on la fait bouillir pendant une dizaine de minutes dans un petit matras, on acidule légèrement par HCl et on ajoute à chaud le chlorure de baryum. Lorsque l'on a peu de soufre, ce n'est qu'au bout de quelque temps qu'il se forme un précipité.

S'il s'est condensé du liquide dans le matras de sûreté, interposé entre l'appareil à dégagement et les vases d'absorption, il convient, après oxydation par le brome, d'y rechercher aussi l'acide sulfurique. Je n'ai jamais d'ailleurs trouvé cet acide en faisant l'essai de précaution ci-desus.

Ce procédé est pour ainsi dire parfait, si l'on admet *à priori* que tout le soufre contenu dans le fer est déplacé par l'acide sous forme d'hydrogène sulfuré. Or, ce principe est faux. Je ne suis pas le premier à signaler que, dans ce résidu de l'attaque chlorhydrique, il reste souvent du soufre. Frésénius l'a dit autrefois; après lui Richters et moi-même avons appelé l'attention sur ce fait. J'avais à cette époque, dans un fer contenant en tout 0.188 pour 100 de soufre, trouvé 0.043 de ce métalloïde, soit 23 pour 100 environ, dans le résidu.

Je n'ai jamais pu comprendre depuis qu'un procédé entaché d'une telle cause d'erreur originelle ait continué à être employé si généralement, alors que les procédés de dosage de tous les autres éléments qui accompagnent les fers et les aciers ont été soigneusement triés et choisis parmi ceux qui donnent les résultats les plus sûrs.

Afin de bien me fixer sur la valeur de cette méthode de dosage, je l'ai soumise à un nouveau contrôle expérimental. Je groupe, dans le présent tableau, les résultats obtenus :

	S dégagé sous forme de H^2S.	S resté dans le résidu.	Rapport du soufre du résidu à S total.
a) Fer spéculaire de Westphalie (20 pour 100 Mn).	0	0.030	100 pour 100
	0.004	—	— —
b) Fonte miroitante (Siegerländer)	0.022	0.025	52 —
	0.023	0.028	55 —
	0.022	—	— —
c) Fer blanc de Suède	0.037	0.016	30 —
d) Fonte d'acier de Thuringe	0.062	0.010	14 —
	0.065	0.014	17 —
e) Fer Thomas gris	0.114	0.069	37 —
	0.122	0.056	31 —
f) Fer Thomas blanc	0.504	0.008	1 1/2 —
	0.519	0.008	1 1/2 —
g) Fer Thomas blanc	0.599	0	0 —

On peut donc dire que les cas où tout le soufre d'un fer peut être dégagé par l'action d'un acide, sous forme d'hydrogène sulfuré, sont absolument exceptionnels. Souvent il ne s'en dégage que le tiers ou la moitié, quelquefois point du tout.

Seuls, les deux derniers fers Thomas, provenant d'une même usine, ont donné leur soufre, à l'exception d'un résidu négligeable, sous forme de H^2S. Dans tous les autres cas, la proportion de soufre non dégagé est si considérable que le dosage par la méthode sulfhydrique, s'il n'a pas pour corollaire la recherche du soufre du résidu, est une opération absolument inutile. La conclusion s'impose : le dosage classique par l'hydrogène sulfuré dégagé n'a aucune valeur absolue; tout au plus peut-on l'appliquer localement, dans une usine, à l'étude des fers bruts, à la comparaison des produits d'une série de fontes obtenues d'après le même procédé.

Aussi peut-on, plus que jamais, se demander comment une méthode d'analyse aussi imparfaite a pu se maintenir depuis si longtemps? Devrait-elle cette faveur à la commodité d'exécution? Il est certain qu'une fois l'appareil monté et le dégagement des gaz bien réglé, l'essai peut être abandonné à lui-même et n'exige pas grande attention. Si l'on a à faire des dosages suivis, surtout lorsqu'on a accoutumé son œil à estimer colorimétriquement le précipité de sulfure, ces avantages peuvent être pris en considération.

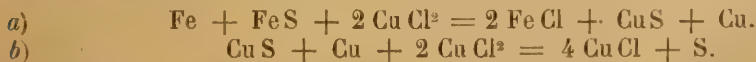
Cependant, le plus souvent, on n'a à exécuter que de loin en loin un dosage de soufre; il faut alors construire un appareil relativement compliqué, pour obtenir en fin de compte des résultats qui n'ont de valeur que si on les complète par une autre analyse.

Il ne manque pas de procédés plus recommandables à tous égards, qui, indépendamment de résultats irréprochables, n'exigent pour tout matériel que quelques matras et entonnoirs. Récemment plusieurs auteurs se sont de nouveau occupés du procédé de précipitation directe par le chlorure de baryum de l'acide sulfurique formé en attaquant le fer par un acide oxydant. Platz, après avoir chauffé jusqu'à chasser l'acide libre, mais avec précaution, de manière que les chlorures se redissolvent sans résidu dans l'eau froide, ajoute à froid le chlorure de baryum et filtre après 24 heures. A. Tamm (1), évapore la solution des chlorures à sec, après y avoir ajouté du chlorure de baryum; il chauffe le résidu à 200°, reprend par l'acide chlorhydrique et recueille le sulfate de baryte.

Il est difficile, par l'une ou l'autre de ces méthodes, d'obtenir un sulfate de baryte bien blanc et les résultats ne méritent pleine créance que si l'on tient compte des impuretés, notamment de l'oxyde de fer, entraînées avec le sulfate.

Il y a plusieurs années, j'ai étudié et décrit une méthode qui, à mon avis, est encore aujourd'hui celle qui permet le dosage le plus sûr et le plus rapide du soufre total d'un fer.

Elle repose sur ce fait que le fer et le sulfure de fer, traités par le chlorure cuivrique, donnent du chlorure ferreux, du cuivre et du sulfure de cuivre. Par l'action ultérieure du chlorure cuivrique sur les deux dernières substances, il se forme du chlorure cuivreux et du soufre :



a) $$Fe + FeS + 2\,CuCl^2 = 2\,FeCl + CuS + Cu.$$

b) $$CuS + Cu + 2\,CuCl^2 = 4\,CuCl + S.$$

L'équilibre final des deux réactions s'établit donc avec :

Chlorure ferreux, bien soluble dans l'eau;

Chlorure cuivreux, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique ou dans une dissolution de sel marin ou de chlorure d'ammonium;

Enfin du soufre que l'on sépare facilement des deux autres produits. A cet état, celui-ci peut-être facilement oxydé et dosé à l'état de sulfate de baryte; ce sel se préci-

---

(1) *Stahleisen*, 1887, p. 407.

pitant dans une liqueur peu acide, presque exempte de sels métalliques, est toujours très pur.

Si les réactions se produisaient aussi nettement que l'indique la théorie, on pourrait encore plus simplement extraire le soufre séparé au moyen du sulfure de carbone et le peser en nature après évaporation du solvant (1). Malheureusement le soufre séparé enveloppe souvent des particules de sulfure cuivreux et n'apparaît jamais d'un jaune bien pur.

La réaction peut s'appliquer aussi à l'analyse des sulfures de cuivre (réaction *b*). Je l'avais essayée à cet effet; mais au lieu de 34.18 pour 100 de soufre contenu dans le sulfure de cuivre analysé, je n'en avais trouvé que 30.9 pour 100. La liqueur séparée du dépôt de soufre n'était d'ailleurs jamais exempte d'acide sulfurique. Si je rappelle ces anciennes expériences, c'est parce qu'elles m'avaient fait concevoir des doutes sur la bonté de ma méthode appliquée à l'analyse des fers : je l'avais abandonnée en effet, jusqu'à ce qu'un travail récent de Raschig (2), m'ait fourni le moyen de corriger absolument ce défaut.

Cet auteur a étudié l'action du chlorure cuivrique sur les sulfures métalliques. Il constate que le produit régulier de l'action de ce chlorure sur le sulfure de cuivre produit du chlorure cuivreux et du soufre : mais, étudiant l'action de plus près, il observe que « souvent il se forme des quantités notables d'acide sulfurique dans l'action du chlorure cuivrique neutre sur le sulfure, surtout lorsque la liqueur n'a pas été, aussitôt après la mise en contact avec le sulfure, portée à l'ébullition, comme je l'ai fait d'ordinaire; mais bien lorsque l'on a laissé les sels en digestion à froid » ; plus loin, il ajoute que « si la liqueur de chlorure cuivrique est alcaline, surtout ammoniacale, il se forme beaucoup d'acide sulfurique, tandis qu'il ne s'en forme pas du tout, lorsque la liqueur est acide ».

Ces observations me traçaient la marche à suivre pour attaquer un fer contenant du soufre de manière à dégager le métalloïde presque exempt de sel métallique et le soustraire à toute oxydation aussi bien pendant la dissolution du fer que pendant le lavage.

Mon procédé est donc le suivant :

Dans un matras, je traite 5 grammes de fer, ou plus, si cela est nécessaire, par 50 grammes environ de chlorure cuivrique-chlorure d'ammonium, 250 centimètres cubes d'eau chaude et 10 à 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Je maintiens le tout à une température voisine de l'ébullition jusqu'à ce que le cuivre déposé se soit redissout ou à peu près. Au besoin, je rajoute un peu de sel et de cuivre. Le docteur C. Hipe, qui se sert de la méthode, m'a fait remarquer que pour économiser le sel de cuivre, on peut redissoudre le cuivre déposé à l'aide du chlorure ferrique ou mieux employer dès le début un mélange de chlorures cuivrique et ferrique.

Dans l'un et l'autre cas, la dissolution du fer est rapide; généralement elle est complète au bout d'un quart d'heure. On peut aussitôt jeter sur un filtre d'amiante pas trop serré et laver avec de l'eau chaude à laquelle on ajoute d'abord un peu d'acide chlorhydrique, notamment s'il se formait un dépôt de chlorure cuivreux. Le filtrage se fait assez rapidement; avec le lavage en un quart d'heure environ.

On enlève le contenu de l'entonnoir et on le passe, avec le moins d'eau possible, dans un matras. On ajoute quelques cristaux de chlorate de potasse, environ 5 centimètres cubes d'acide nitrique $d = 1.4$ et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique $d = 1.19$. On évapore à sec au bain de sable. On reprend par un peu d'acide chlorhydrique en laissant encore digérer à chaud de manière à être sûr d'avoir éliminé tout l'acide nitrique, on dilue convenablement et l'on filtre. Dans la liqueur filtrée on pré-

(1) C'est là une supposition aventurée, car plusieurs auteurs ont signalé, dans le soufre séparé de la sorte, la présence de quantités considérables de soufre insoluble dans le sulfure de carbone.

(*Note du traducteur.*)

(2) *Liebig's Annalen*, 228, p. 1.

cipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et après un long temps de repos on recueille et on pèse le sulfate de baryte.

Il arrive souvent, lorsqu'on lave le résidu oxydé avec de l'eau pure, que des combinaisons organiques se dissolvent et troublent la liqueur filtrée. Bien que cette circonstance ne puisse entraîner en apparence aucune erreur dans l'analyse, il vaut mieux précipiter par $BaCl^2$ dans un liquide absolument limpide; c'est à quoi l'on arrive facilement en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique à l'eau de lavage. On acidulera également l'eau de lavage du sulfate de baryte et l'on emploiera celle-ci froide.

Observons que les fers qui se dissolvent incomplètement dans l'acide chlorhydrique étendu laissent aussi un résidn à l'attaque par le chlorure cuivrique. Le résidu, dans ce cas, contient encore du fer et il est avantageux, au lieu de chasser les dernières traces d'acide au bain de sable, d'opérer au bain-marie, pour ne pas risquer de laisser de l'acide sulfurique sous la forme d'un sous-sel de fer insoluble.

Ces petits inconvénients, que l'on évitera d'ailleurs en prenant les précautions indiquées, sont les seuls que j'aie pu trouver à cette méthode. Avec quelque habitude, on arrive à faire un dosage de soufre total, presque dans le même temps qu'il faut pour un dosage incomplet par dégagement d'hydrogène sulfuré.

Les analyses suivantes prouvent que, comme exactitude, la méthode ne laisse rien à désirer :

	Soufre trouvé par S^2H + soufre du résidu.	Soufre total par la méthode au chlorure cuivrique.
Fer spéculaire de Westphalie	0.030	0.029
Fer miroitant (Siegerländer)	0.047 — 0.051	0.052
Fonte suédoise	0.053	0.059
Fonte d'acier de Thuringe	0.079	0.088 — 0.087
Fer Thomas gris	0.183 — 0.181	0.169
Fer Thomas blanc	0.512	0.509
—	0.523	0.507
—	0.599	0.604

Pour éviter l'emploi des filtres tarés pour peser certains précipités.

Par L.-L. De Koninck.

(*Zeitschrift für aug. Chem.*, septembre 1888.)

Frésénius a proposé autrefois pour peser le chloroplatinate de potassium, dans le dosage de cet alcali, d'éviter l'emploi du filtre taré en enlevant autant que possible le précipité du filtre, replaçant celui-ci dans l'entonnoir, enlevant par lavage à l'eau bouillante les petites quantités de sel adhérant au papier et évaporant à siccité dans une capsule pesée ; on ajoute au résidu la fraction du principité, on sèche et on pèse.

Bien que connu depuis une douzaine d'années, ce procédé, pourtant fort commode, ne paraît pas avoir reçu de nouvelles applications. On peut cependant s'en servir avantageusement :

1° Pour la détermination de l'ammoniaque précipitée par le chlorure de platine ;

2° Pour la détermination de l'arsenic, à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésium. Après avoir enlevé la masse du précipité, on remet le filtre dans l'entonnoir et on l'humecte d'acide nitrique dilué ; on lave avec le moins d'eau possible et on réunit les liquides au précipité dans le creuset, ou on sèche au bain-marie et l'on calcine ensuite au rouge. Le nitrate d'ammoniaque formé empêche toute réduction. Le pyroarséniate de magnésie devient blanc pur. Ce procédé est d'une application si commode que, dans le dosage de la magnésie, on peut remplacer l'acide phosphorique par l'acide arsénique, surtout lorsque le premier pourrait être gênant dans le liquide filtré.

3° *Phosphore et magnésium.* — On sait que le pyrophosphate de magnésie obtenu par la calcination du phosphate ammoniaco-magnésien est toujours plus ou moins gris. On attribue ce fait à des particules de charbon provenant de l'incomplète calcination du filtre. Je crois que ce charbon est dû à la décomposition de bases organiques qui se trouvent dans l'ammoniaque commerciale et dans ses sels et qui forment avec la magnésie des phosphates doubles insolubles. Quelle que soit d'ailleurs l'origine du charbon dans la calcination du phosphate ammoniaco-magnésien, on obtient toujours un pyrophosphate bien blanc lorsque l'on opère comme je l'ai dit pour l'arséniate.

4° *Zinc et cadmium.* — Il est difficile, avec ces métaux, de calciner le filtre contenant leurs oxydes carbonatés, sans qu'il y ait réduction et par suite perte d'une partie du métal par volatilisation. Je propose de séparer le précipité sec du filtre, de reprendre ce qui y reste adhérent par quelques gouttes d'acide nitrique, d'évaporer la liqueur dans un creuset taré, de réunir enfin la masse du précipité au résidu, de calciner et de peser.

Ce procédé m'a donné d'excellents résultats. Je crois qu'il est applicable à un assez grand nombre d'autres cas et qu'il offrirait, le plus souvent, des avantages marqués sur l'emploi des filtres tarés, qu'ils soient de papier, d'amiante ou de verre.

Dosage de la paraffine, de la cérésine ou des huiles minérales dans les corps gras ou les cires.

Par F.-M. Horn.

(*Zeitschrift für aug. Chem.*, 1888, p. 458.)

L'auteur a obtenu des résultats beaucoup meilleurs que ceux que fournissent les procédés de Geissler, d'Allen et Thomson et de Benedikt, en opérant de la manière suivante :

Dans une capsule de porcelaine de 6 à 10 centimètres de diamètre, il pèse de 5 à 6 grammes de l'échantillon à analyser, ajoute 2 à 3 grammes de soude ou de potasse caustique solide, 80 centimètres cubes d'alcool fort et chauffe au bain-marie, en remuant. La saponification est très rapide et complète.

Le savon desséché est passé dans un cornet de papier à filtre et extrait dans un appareil convenable au chloroforme.

La solution chloroformique de la paraffine — ou analogues — est passée dans une capsule tarée de verre, après avoir été filtrée si c'est nécessaire. On évapore au bain-marie, mais il faut ensuite exposer la capsule pendant au moins deux heures à l'étuve à 105-110° pour éliminer tout le chloroforme que le produit retient très énergiquement; après refroidissement dans l'exsiccateur, on pèse.

Ce procédé permet de doser bien exactement la quantité de paraffine dans les bougies composées.

Pour doser la paraffine dans les cires, il faut se rappeler que la cire d'abeille contient plus de 50 pour 100 de produit non saponifiable (alcool myricique), soluble dans le chloroforme. Il s'agit de le séparer d'avec la paraffine.

Horn traite 5 à 6 grammes de la cire à essayer comme ci-dessus. Le mélange d'alcool myricique et de paraffine est bouilli avec de l'anhydride acétique; l'alcool myricique s'éthérifie et se dissout dans l'acide acétique, tandis que la paraffine se réunit à la surface en gouttes huileuses. On passe le tout sur un filtre de papier bien serré et on lave à plusieurs reprises à l'anhydride acétique; celui-ci traverse le papier, tandis que la paraffine reste. On lave ensuite à l'eau chaude, pour enlever aussi complètement que possible l'acide acétique. Finalement, on enlève le filtre encore chaud et mouillé d'eau, on le fait sécher à 100° dans un verre à précipité. La paraffine est reprise par l'éther de pétrole ou le chloroforme, la solution amenée dans une capsule tarée, évaporée et le résidu pesé.

On peut, au lieu d'anhydride acétique, employer l'acide acétique glacial; toutefois avec celui-ci l'éther acétique de l'alcool myricique se dépose plus facilement; il faut opérer aussi chaud que possible et rapidement.

Lorsque la cire contient, à côté de la paraffine, de la résine, ce qui est souvent le cas, le dosage de la paraffine réussit cependant très bien, ainsi que le prouvent les analyses d'essai que nous avons faites avec des mélanges connus des matériaux suivants :

	Paraffine ajoutée.	Paraffine trouvée.
Mélange de suif et paraffine	22.71	22.6
— d'acide stéarique et paraffine	9.58	9.75
— d'huile de ricin et d'huile de vaseline	20.60	20.4
— d'huile de navette et d'huile minérale	16.45	16.6
— d'huile de coton et d'huile minérale	14.23	14.4
— de cire jaune et paraffine	17.42	17.55
— de cire blanche et paraffine	19.20	19.1
— de cire, résine et paraffine	14.00	14.2
— de bougies de composition (ozokerite, 70; stéarine, 30)	»	71.7

Dosage de la glycérine pure dans les glycérines commerciales.

Par R. Benedikt et M. Cantor.

(*Zeitschrift für aug. Chem.*, 1888, p. 460.)

La plupart des procédés proposés pour ce dosage sont assez incertains; tel, par exemple, celui qui a été indiqué récemment au moyen de l'acide chromique : cet agent oxyde en même temps que la glycérine toutes les autres impuretés organiques qui l'accompagnent dans les glycérines brutes.

Il en est de même de l'oxydation par le permanganate (méthode de Benedikt et Zsigmondy). Cette méthode applicable aux solutions aqueuses de glycérine pure ne peut servir au dosage de la glycérine commerciale qu'après que celle-ci a subi un traitement à l'acétate de plomb, filtrage, précipitation de l'excès de plomb par SO^4H^2, nouveau filtrage et oxydation. Encore les résultats sont-ils bien incertains.

R. Diez a fondé une méthode de dosage de la glycérine dans les boissons (vins, bières), sur la réaction de Baumann. Traitement de la solution de glycérine par un alcali caustique et du chlorure de benzoyle, donnant naissance à un mélange de glycérine di et tribenzoïque que l'on sépare et que l'on pèse. Le mélange des éthers se formant nécessairement en proportions variables, malgré tout le soin que l'on peut mettre à opérer dans des conditions toujours identiques, cette méthode ne peut mériter créance pour notre objet spécial; elle peut rendre des services pour le dosage approché de la glycérine dans les boissons; c'est là tout ce qu'on peut lui demander.

Nous proposons le procédé suivant à l'anhydride acétique, modification de celui qui rend de si bons services dans l'analyse des cires, résines et autres analogues.

Il est basé sur le principe suivant : la glycérine bouillie avec l'anhydride acétique se transforme quantitativement en triacétine. Si l'on dissout aussitôt dans l'eau et que l'on neutralise l'acide acétique libre par la soude caustique, on peut déterminer la quantité de triacétine dissoute en saponifiant par un excès de soude titrée et dosant par l'acide normal l'excès de réactif. Il faut, pour cela :

1° De l'acide chlorhydrique un quart normal ou demi-normal;

2° Une lessive de soude caustique diluée, non titrée à 20 grammes d'hydrate de soude au litre;

3° Une lessive de soude caustique concentrée au dixième environ.

On dissout 1 à 1 gr. 5 de l'échantillon dans un ballon à long col d'environ 100 centi-

mètres cubes de capacité; on ajoute 7 à 8 grammes d'anhydride acétique et 3 grammes d'acétate de sodium anhydre. Après une heure et demie d'ébullition au réfrigérant, on laisse refroidir, on ajoute 50 centimètres cubes d'eau et l'on réchauffe jusqu'à l'ébullition; il faut également opérer au réfrigérant, car nous avons constaté que la triacétine est entraînable sans décomposition avec la vapeur d'eau. Lorsque l'huile s'est entièrement dissoute, on filtre dans un matras de 400 à 600 centimètres cubes pour séparer un précipité blanc, volumineux, assez abondant dans certaines glycérines brutes et qui contient la plus grande partie des impuretés organiques. On lave bien le filtre, et lorsque le tout est refroidi, on ajoute de la phénolphtaléine et l'on neutralise exactement avec la soude caustique diluée. La neutralité est atteinte lorsque la nuance jaunâtre prend un ton orangé plus foncé; il ne faut pas pousser jusqu'à la nuance rouge. On comprend que cette neutralisation doive être faite avec précaution à froid et avec un alcali dilué (pas plus fort que demi-normal), pour ne pas risquer une saponification prématurée de la triacétine.

On ajoute maintenant 25 centimètres cubes de lessive forte en ayant soin, à chaque essai, de vider la pipette exactement de la même façon, c'est-à-dire de laisser tomber après que le filet liquide a fini de couler, un même nombre de gouttes. On fait bouillir pendant une demi-heure, puis on titre à l'acide normal, l'alcali demeuré libre. On titre d'ailleurs 25 centimètres cubes de la lessive caustique.

EXEMPLE :

Glycérine pesée, 1 gr. 324.

	Cent. cubes.	
25 centimètres cubes de lessive neutralisent...........	60.5	d'acide chlorhydrique normal.
Il a fallu pour retourner...........................	21.5	—
Employé pour saponifier la triacétine..................	39.0	—

1 centimètre cube d'acide normal correspond à 0 gr. 03067 de glycérine.

D'où pour l'échantillon $39 \times 0.03067 = 1$ gr. 1960 ou 90.3 pour 100.

Ajoutons que cette méthode nous a permis de trouver dans un résidu (poix de glycérine) considéré comme sans valeur 45 pour 100 de glycérine.

Nouvelle méthode pour la détermination de l'acide carbonique de l'air, au point de vue hygiénique.

Par G. LUNGE et A. ZECKENDORF.

(*Zeitschrift für aug. Chem.*, 1888, p. 395.)

Cette méthode est un perfectionnement de celle que l'un des auteurs a fait connaître en 1877, sous le nom *d'appareil minimétrique* : au moyen d'une poire en caoutchouc on envoie l'air à examiner dans un flacon contenant de l'eau de chaux ou de baryte jusqu'à ce qu'on y remarque un trouble sensible. Plus il faut de pressions de la poire en caoutchouc pour obtenir ce résultat, plus l'air est pur. Le point final de la réaction est un peu arbitraire : suivant l'éclairage, on apprécie plus ou moins le premier trouble. C'est là le défaut de tous les appareils fondés sur le même principe et que divers auteurs ont établis. Depuis on a trouvé dans la phénolphtaléine un très bon indicateur pour l'acide carbonique et notamment Blochmann, Ballo, Schaffer, ont imaginé des méthodes et des appareils pour le dosage approximatif de l'acide carbonique de l'atmosphère où ils font usage de phénolphtaléine. Nous avons appliqué ce même indicateur à notre appareil minimétrique et obtenu ainsi des résultats plus satisfaisants que ceux que donnent aucunes des méthodes ci-dessus. Nous l'avons modifié de la manière suivante :

Nous avons fait établir une poire en caoutchouc, la plus grande possible, pouvant encore être commodément exprimée à la main et munie de clapets ou soupapes formés

de lames minces en caoutchouc. Nous avons constaté qu'une semblable poire donne à chaque pression une émission assez constante d'air. Ainsi, en centimètres cubes :

70 — 68 — 72 — 68 — 71 — 72 — 71.5. Moyenne 70.3 avec ± 1 cent. cube 7 d'écart. Cette exactitude est suffisante pour le but que nous nous proposons. L'air est envoyé, au moyen d'un tube de caoutchouc dans le flacon de titrage. Celui-ci est étranglé dans la partie inférieure de manière à donner au liquide le plus de hauteur possible; il est d'une capacité totale de 110 centimètres cubes. Il est fermé par un bouchon à deux ouvertures dont l'une pour le tube d'arrivée qui débouche tout au fond du flacon, l'autre qui livre passage à un petit tube de dégagement recourbé à l'extérieur.

Comme liqueur normale nous employons une liqueur de carbonate de soude au 1/10e normale, contenant par conséquent 5 gr. 3 de carbonate de sodium pur et sec par litre. On y dissout 1 gramme de phénolphtaléine avant de compléter le volume au litre, soit en dissolvant préalablement ce réactif dans un peu d'alcool, soit en le mettant finement pulvérisé, en suspension dans une partie du liquide et chauffant doucement.

Pour les essais, nous prenons 2 centimètres cubes de la liqueur 1/10e normale que nous étendons à 100 avec de l'eau distillée récemment bouillie et nous mettons à chaque fois 10 centimètres cubes de cette liqueur diluée au 1/500e dans un flacon à essai.

La liqueur diluée peut se conserver pendant une ou deux semaines ; mais si l'on devait reprendre des essais après un temps plus long, il vaudrait mieux la préparer de frais.

Pour l'essai, après avoir rempli l'appareil de l'air que l'on veut examiner par quelques pressions de la poire en caoutchouc, on introduit vivement les 10 centimètres cubes de liqueur et l'on agite le flacon, après l'avoir bouché, pour faire absorber le gaz carbonique de l'air qui y est contenu. On agite ainsi pendant au moins une minute, puis on émet lentement le contenu de la poire en caoutchouc, en agitant le flacon de l'autre main ; on agite pendant une nouvelle minute et ainsi de suite jusqu'à ce que la coloration rouge de la phénolphtaléine disparaisse entièrement ou ne change plus par une nouvelle émission d'air. Ce dernier cas se présente surtout lorsque l'on a affaire à de l'air bien pur. Au contraire, si l'air contient beaucoup d'acide carbonique, la décoloration se produit nettement et ne laisse aucune incertitude d'appréciation pour la fin de la réaction.

Nous avons construit pour notre appareil, au moyen de nombreux essais, en dosant l'acide carbonique au moyen de la méthode de Pettenkofer, une table de concordance entre le nombre de pressions nécessaires pour arriver à la décoloration et la teneur de l'air en acide carbonique. Nous avons eu :

	Nombre de pressions de l'appareil minimétrique.					Moyenne.	Teneur de l'air en acide carbonique dosé d'après Pettenkofer en centièmes pour 100.
1)	48	49	48	»	»	48	3.01 (1)
2)	25	25	24	»	»	25	5.32 (2)
3)	26	25	26	26	»	26	5.96 (2)
4)	20	21	20	20	»	20	6.62
5)	17	17	18	17	»	17	6.91
6)	13	13	12	»	»	13	8.06
7)	10	9	10	9	9	10	8.90
8)	10	11	10	10	11	10	9.15
9)	8	8	9	10	»	8.5	11.28
10)	8	8	8	»	»	8	11.70
11)	8	8	»	»	»	8	11.70
12)	6	6	6	»	»	6	15.55
13)	2	2	2	»	»	2	30.00

(1) Air du Zürichberg.

(2) Air du laboratoire non contaminé par une source d'acide carbonique.

En reportant ces résultats sur un graphique, nous avons obtenu une courbe bien régulière, sauf pour l'expérience numéro 3. Mais l'incertitude résulte, dans ce cas, de ce qu'avec un air relativement aussi pur, la fin de la réaction, comme on l'a dit, est moins nette ; or cela est de peu d'intérêt pour nous, puisqu'il s'agit de reconnaître surtout si l'air est très impur et non si son degré absolu de pureté varie d'un demi 10,000e.

Ce graphique, par interpolation, nous a donné la table de correspondance que voici :

Table de correspondance du nombre de pressions de l'appareil minimétrique et des pour 100 de gaz carbonique de l'air.

Nombre de pressions.	Pour 100 de CO^2.	Nombre de pressions.	Pour 100 CO^2.
2	0.30	15	0.074
3	0.25	16	0.071
4	0.21	17	0.069
5	0.18	18	0.066
6	0.155	19	0.064
7	0.135	20	0.062
8	0.115	22	0.058
9	0.100	24	0.054
10	0.09	26	0.051
11	0.087	28	0.049
12	0.083	30	0.048
13	0.08	35	0.042
14	0.077	40	0.038
		48	0.030

Naturellement, cette table ne peut s'appliquer que si l'on fait usage d'un appareil exactement de mêmes dimensions que celui qui a servi à nos expériences. On trouvera cet appareil, construit d'après nos indications chez J.-G. Cramer à Zurich. Mais il va sans dire que chacun peut faire construire un appareil semblable aux dimensions indiquées, ou bien dresser pour l'appareil de dimensions différentes, une table particulière suivant le procédé que nous avons employé nous-mêmes.

Il est à observer encore que la température et la hauteur barométrique influencent les résultats. Nous avons en moyenne, durant nos essais 18° centigrades et 730 millimètres de pression. Toutefois, nons croyons qu'une correction ne deviendrait vraiment intéressante et utile que si l'on opérait dans des conditions de pression ou de température extrêmement différentes, par exemple dans une étuve, un séchoir, etc., ou à une altitude très grande.

LA DENSITÉ DE VAPEUR DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

Par T.-E. Thorpe, F. R. S., et F.-J. Hambly.

(*Journal of the Chemical Society*, août 1888, p. 765.)

Gore, dans ses recherches sur l'acide fluorhydrique anhydre, a reconnu que, en chauffant un volume connu d'hydrogène avec un léger excès de fluorure d'argent, il obtenait de l'acide fluorhydrique gazeux dont le volume était approximativement double de celui de l'hydrogène absorbé, quand on le mesurait à 100°, mais bien moindre que celui exigé par la formule HFl quand on le mesurait à des températures plus basses (*Philosophical Transactions*, 1869, p. 173).

Mallet a déterminé la densité de l'acide fluorhydrique à 30° C. 5, en pesant la vapeur dans un grand flacon de verre enduit de paraffine à l'intérieur, et il a obtenu une valeur correspondant au poids moléculaire 39.32 à cette température (*American Chemical Journal*, 1881, t. 3, p. 189).

Tout en prouvant que l'acide fluorhydrique, à des températures voisines de son point d'ébullition, ne donne pas une densité de vapeur correspondant à la formule HFl, ce résultat ne peut être considéré comme démontrant d'une manière concluante l'existence de la molécule H^2Fl^2. Le changement de densité de vapeur peut ressembler, en effet, au

cas bien connu de l'acide acétique, dans lequel il y a rupture graduelle et progressive d'un groupement moléculaire complexe. Nous avons donc étudié ce sujet en vue de déterminer si le gaz possède une constitution correspondant à la formule HFl sur toute l'étendue d'une série de températures appréciable, quelle qu'elle soit.

Au moyen d'un grand appareil de platine pouvu de robinets d'arrêt, du même métal, nous avons déterminé la densité de vapeur à des températures variant de 26° 4 à 88° 3. Nous préparions de l'acide fluorhydrique anhydre, au moyen du fluorure acide de potassium, chaque fois que nous avions besoin de cet acide pour une expérience, puis nous le redistillions dans un appareil de platine placé dans un bain de glycérine et chauffé à la température voulue. Nous avons fait en tout 14 expériences à de courts intervalles de température entre les points donnés. Les valeurs obtenues correspondent aux poids moléculaires compris entre 51.19 à 26° 4 et 20.58 à 88° 3; le processus de rupture du groupement moléculaire est analogue à celui qu'on observe dans le cas de l'acide acétique.

Nous espérons être bientôt en mesure de présenter à la Société un compte rendu détaillé de nos expériences.

ANALYSE QUALITATIVE OU RECHERCHE DE LA NATURE DES COLORANTS FIXÉS SUR TISSUS DE LAINE PAR TEINTURE

Par M. Gaston Dommergue, Expert-Chimiste de la ville de Paris.

Les découvertes nombreuses réalisées ces dernières années dans le domaine des couleurs artificielles dérivées de la houille ont fait faire à la teinture de très grands progrès; les bois sont presque totalement abandonnés, depuis que les colorants d'aniline sont venus aider le teinturier dans son travail, en lui simplifiant les manipulations onéreuses de mordançage préalable et lui procurant, outre les rendements, une pureté de teinte et une fraîcheur inconnues jusqu'alors.

L'utilité d'une méthode de recherche de la nature des colorants fixés sur tissus par teinture se fait donc sentir, vu le nombre toujours croissant des dérivés de la houille; les publications antérieures sur ce sujet sont incomplètes, ne traitant que des teintures aux bois; sauf cependant le travail récent de M. Renard, de Rouen, sur les colorants fixés sur coton (1). Les méthodes d'analyse de O. Witt et de Edouard Weingaertner, de Mulhouse, portant sur la matière colorante pure, ne peuvent être employées, car, fixés sur tissus, la plupart des colorants deviennent insolubles dans leurs dissolvants habituels (eau, alcool, alcalis, acides faibles, etc.). Exemple : le ponceau et la plupart des dérivés azoïques; et, de plus, ainsi fixés, leurs réactions sont complètement modifiées par la présence de la matière organique de la fibre, de l'eau qui entre dans sa composition. Je me propose donc de faire ici l'étude chimique des colorants fixés sur tissus de laine, afin de permettre à tout teinturier de reproduire un échantillon donné avec tous ses caractères : éclat, fraîcheur, reflet, etc., en lui faisant connaître la nature des couleurs employées à sa teinture, et de n'employer que des réactifs à la portée de tous les contremaîtres de teinture.

Réactifs.

Les réactifs sont :

Alcalis.

Ammoniaque pure à 21° Baumé;
Potasse normale (correspondant à 100 grammes d'acide sulfurique par litre).

Acides.

Acide chlorhydrique pur à 21° Baumé;
Acide sulfurique pur à 66° Baumé.

(1) Renard, *Traité des matières colorantes*, 1883.

Des essais.

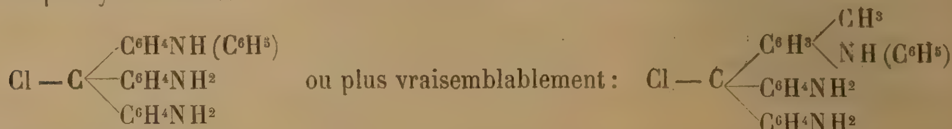
Les essais avec ces réactifs se font à la touche, sur des fragments de tissu; on observe la réaction à plat sur une soucoupe de porcelaine, ou par transparence, lorsqu'on a affaire à une nuance foncée.

Ire Partie. — Colorants en teinte pure.

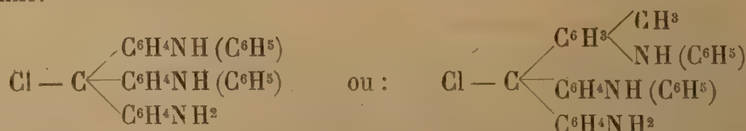
MATIÈRES COLORANTES VIOLETTES.

1° DÉRIVÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE.

Dahlia (Syn. : Violet impérial rouge, violet phénylique rouge). Chlorhydrate de monophénylrosaniline.



Parme (Syn. : Violet impérial bleu, violet phénylique bleu). Chlorhydrate de diphénylrosaniline.



Les secondes formules semblent devoir être adoptées, car, dans la préparation de ces colorants, on avait soin d'écarter la pararosaniline.

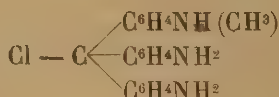
Ces violets insolubles à l'eau, solubles à l'alcool, sont depuis longtemps remplacés par les violets de méthylrosaniline.

Leurs réactions sont les suivantes :

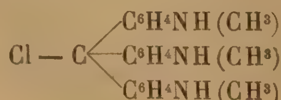
Par l'ammoniaque : décoloration incomplète.
Par la potasse : coloration rouge.
Par l'acide chlorhydrique : brun.
Par l'acide sulfurique : orangé.

Violets de méthylrosaniline. — Ces colorants sont très employés dans la teinture de toutes les fibres textiles; ce sont des chlorhydrates de rosaniline méthylée.

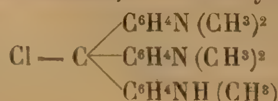
Violet de méthyl R ou *violet de Paris rouge de A. Poirrier.* — Chlorhydrate de monométhylrosaniline.



Violet de méthyl B ou *de Paris bleu* (*A. Poirrier*). — Chlorhydrate de triméthylrosaniline.



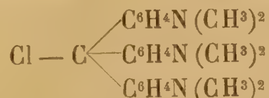
Violet de Paris (*très bleu*) (*A. Poirrier*). — Chlorhydrate de pentaméthylrosaniline.



Violet de Paris (marque N) benzylique (A. Poirrier) ou *Violet méthyl 5 B de Meister Lucius et Brüning.* — Chlorhydrate de diméthylebenzylerosaniline.

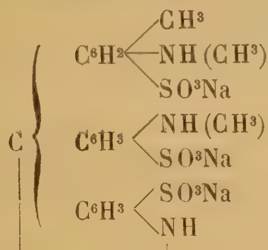


Violet cristallisé de la Badish Anilin. — Chlorhydrate d'hexaméthylerosaniline.



Tous ces violets donnent :
Par l'ammoniaque : décoloration lente et incomplète.
Par la potasse : décoloration complète.
Par l'acide chlorhydrique : jaune brun.
Par l'acide sulfurique : jaune brun.

Violet acide rouge 4 RS de la Badish, Violet acide 6 B de la Badish. — Le premier est la diméthylrosaniline trisulfonate de soude :

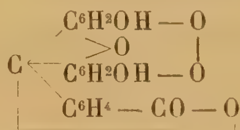


Le second est le violet cristallisé sulfoconjugué :



Ammoniaque : décoloration complète.
Potasse : décoloration complète.
Acide chlorhydrique : décoloration complète; le tissu reste gris violacé.
Acide sulfurique : jaune brun.

Galléine ou *Violet d'anthracène.* — Phtaléine pyrogallique :



La teinture des draps en consomme de grandes quantités depuis quelques années, dans les nuances grand teint.

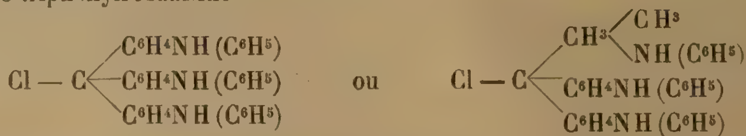
Ammoniaque : la nuance s'éclaircit.
Potasse : la nuance s'éclaircit.
Acide chlorhydrique : coloration rouge grenat.
Acide sulfurique : orangé.

Les cendres sont chromées (le mordant employé étant ordinairement le bichromate de potasse).

MATIÈRES COLORANTES BLEUES.

1° DÉRIVÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE.

Bleu de Lyon (Syn. : bleu à l'alcool, bleu de Paris, bleu lumière, opale bleu). Chlorhydrate de triphénylrosaniline :



Il convient mieux d'adopter la seconde formule, qui est la plus rationnelle, comme nous l'avons dit en parlant des violets phényliques.

Ces bleus, n'étant solubles qu'à l'alcool, ne sont plus employés; ils donnent les réactions suivantes :

Ammoniaque : décoloration complète.
Potasse : décoloration; le tissu reste gris rosé.
Acide chlorhydrique : décoloration complète.
Acide sulfurique : brun rouge.

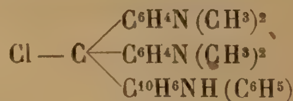
Bleus alcalins ou *de Nicholson*. — Sels de soude de la triphénylerosaniline mono, di et trisulfurique :

$C^{38}H^{30}N^3(SO^3Na)$ (sel de soude de la triphénylrosanilinemonosulfurique).
$C^{38}H^{29}N^3(SO^3Na)^2$ (sel de soude de la triphénylerosanilinedisulfurique).
$C^{38}H^{28}N^3(SO^3Na)^3$ (sel de soude de la triphénylerosanilinetrisulfurique).

Le premier s'emploie sur laine.
Le second, sur laine et sur soie.
Le troisième, sur soie.
Les réactifs agissent comme suit :

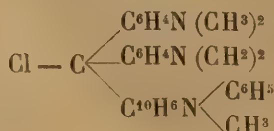
Ammoniaque : décoloration complète.
Potasse : décoloration lente; le tissu reste rose.
Acide chlorhydrique : la nuance verdit très légèrement; pas très sensible.
Acide sulfurique : brun rouge.

Bleu Victoria B. — Chlorhydrate de tétraméthylephényletriamidodiphénylenaphtylecarbinol :



Ammoniaque : la nuance grise légèrement.
Potasse : coloration rouge.
Acide chlorhydrique : orangé rouge.
Acide sulfurique : orangé.

Bleu Victoria 4 R. — Chlorhydrate de pentaméthylephényletriamidodiphénylenaphtylecarbinol :



Ammoniaque : décoloration incomplète.
Potasse : décoloration; le tissu reste gris argent.
Acide chlorhydrique : coloration jaune brun, quelquefois lente à apparaître, lorsque la nuance est foncée.
Acide sulfurique : orangé.

Les bleus Victoria sont très employés dans la teinture des laines; ils ont presque totalement remplacé les bleus alcalins.

2° BLEUS COMPOSÉS.

Depuis quelques années, on trouve dans le commerce, sous le nom de *substituts d'indigo*, des colorants bleus qui ne sont autres que des mélanges de violets plus ou moins bleus et de verts dérivés du triphénylméthane. Les principaux sont :

Mélange de vert acide et de violet acide rouge ou bleu.

Ammoniaque : décoloration complète.
Potasse : décoloration complète.
Acide chlorhydrique : coloration brun rouge lente à se manifester.
Acide sulfurique : jaune brun.

Mélange de vert acide et de violet méthyl.

Ammoniaque : le vert tombe complètement; le violet résiste en partie.
Potasse : le vert tombe complètement; le violet résiste en partie.
Acide chlorhydrique : jaune brun.
Acide sulfurique : jaune brun.

Mélange de vert et de violet méthyls.

Ammoniaque : le vert tombe complètement; le violet résiste en partie.
Potasse : le vert tombe complètement; le violet résiste en partie.
Acide chlorhydrique : jaune brun.
Acide sulfurique : jaune brun.

3° INDULINES.

Ces colorants ne pouvant être classés ni dans les dérivés du triphénylemethane, ni dans les dérivés azoïques, on en fait une classe spéciale.

Bleu solide R (la Badish).

Ammoniaque : violet gris.
Potasse : violet gris.
Acide chlorhydrique : pas d'action sensible.
Acide sulfurique : pas d'action sensible.

Noir-bleu solide (Meister Lucius et Brüning).

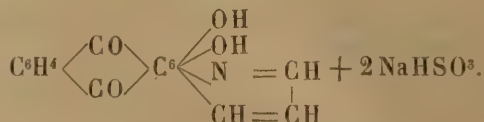
Ce colorant semble appartenir à la classe des indulines.

Ammoniaque : violet rouge grisâtre.
Potasse : violet rouge grisâtre.
Acide chlorhydrique : violet très bleu.
Acide sulfurique : violet très bleu.

4° DÉRIVÉ DE L'ANTHRACÈNE.

Bleu d'alizarine S (la Badish).

Combinaison bisulfitique soluble du bleu d'alizarine à l'alcool :



Se rencontre dans la teinture des draps grand teint (draperie pour ameublement, — banquettes de chemins de fer).

Ammoniaque : s'éclaircit très légèrement.
Potasse : s'éclaircit et verdit.
Acide chlorhydrique : pas d'action sensible.
Acide sulfurique : pas d'action sensible.

Les cendres contiennent du chrome provenant du mordant.

Signalons en passant les quelques autres bleus employés dans la teinture des laines, bleus minéraux ou végétaux ; — ce sont :

Les bleus d'indigo.
Le bleu prussiate ou bleu au cyanure.

5° BLEUS VÉGÉTAUX.

Indigo de cuve. — Indigotine C^8H^5NO.

L'indigo de cuve se rencontre sur drap.

Un fragment de tissu teint en cuve donne, lorsqu'il est chauffé en tube fermé, de belles vapeurs violettes d'indigotine.

La cendre contient du fer ou du zinc, suivant la cuve employée (cuve au fer ou à l'hydrosulfite).

Les réactions du bleu cuvé sont :

Par l'ammoniaque : pas d'action sensible.
Par la potasse : pas d'action sensible.
Par l'acide chlorhydrique : pas d'action sensible.
Par l'acide sulfurique : pas très sensible, se colore peut-être légèrement en vert.

Carmin et sulfate d'indigo. — Sulfindigotate de soude et acide sulfindigotique :



$$C^8H^4Na.NO.SO^3 \text{ et } C^8H^5NO.SO^3.$$

Ces produits sont très employés, malgré les efforts incessants faits depuis plusieurs années pour les faire disparaître de l'industrie.

Ammoniaque : pas d'action sensible.
Potasse : coloration jaune brun.
Acide chlorhydrique : pas d'action sensible.
Acide sulfurique : violet bleu.

Un fragment de tissu chauffé en tube fermé ne donne pas de vapeurs d'indigotine.

6° BLEU PRUSSIATE (Syn. Bleu au cyanure).

C'est du bleu de Prusse déposé, en bain acide, sur laine, grâce à son pouvoir réducteur (Fe^7Cy^{18}).

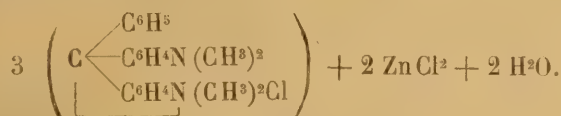
Ammoniaque : passe au violet.
Potasse : rouille.
Acide chlorhydrique : s'éclaircit, pas très sensible.
Acide sulfurique : coloration jaune brun.

Les cendres sont très ferrugineuses; quelquefois on y rencontre aussi de l'alumine.

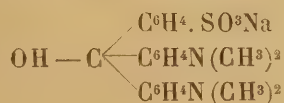
MATIÈRES COLORANTES VERTES.

1° DÉRIVÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE.

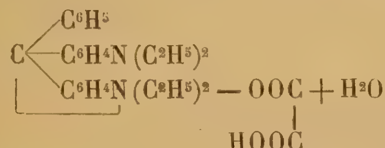
Vert malachite (Syn. Vert Victoria, vert diamant). — Chlorure double de zinc et de tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol :



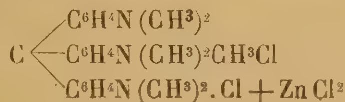
Vert lumière S (Syn. Vert acide, vert Helvétia). — Tétraméthyldiamidotriphénylecarbinolsulfonate de soude :



Vert brillant (Syn. Vert solide, vert Victoria nouveau). — Oxalate de tétraéthyldiamidotriphénylcarbinol :



Vert de méthylaniline (Syn. Vert étincelle, vert lumière). — Chlorure double de zinc et de chlorméthylhexaméthylpararosaniline :

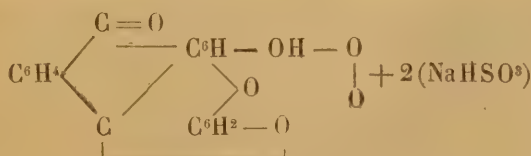


(N'est plus employé en teinture.)

Les réactions sont les mêmes pour tous ces verts.

Ammoniaque : décoloration complète.
Potasse : décoloration complète.
Acide chlorhydrique : coloration jaune brun.
Acide sulfurique : coloration jaune brun.

Céruléine S (*Badish Anilin*). — Combinaison bisulfitique soluble de la céruléine à l'alcool :



Ce colorant s'emploie beaucoup dans la teinture sur drap.

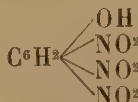
Ammoniaque : s'éclaircit notablement.
Potasse : s'éclaircit notablement.
Acide chlorhydrique : s'éclaircit légèrement, pas très sensible.
Acide sulfurique : coloration roux suie.

La cendre est chromée (les sels de chrome servant de mordant à ce colorant).

MATIÈRES COLORANTES JAUNES ET ORANGÉES.

1° DÉRIVÉS NITRÉS.

Acide picrique. — Trinitrophénol :



Ammoniaque : pas d'action sensible.
Potasse : rougit très légèrement.
Acide chlorhydrique : décoloration lente.
Acide sulfurique : décoloration.

Un fragment de tissu touché avec une solution de cyanure de potassium prend immédiatement une coloration rouge grenat magnifique (isopurpurate de potasse); dans ces conditions, les tissus teints en jaune d'or (dinitrocrésol) ou en jaune naphtol se décolorent.

Jaune d'or (Syn. Jaune de Manchester). — Dinitrocrésylate alcalin (sel de potasse ou de soude) :



$$C^7H^5(NO^2)^2.OK$$

Ammoniaque : pas d'action sensible.
Potasse : décoloration lente et incomplète.
Acide chlorhydrique : décoloration.
Acide sulfurique : décoloration.

Le jaune d'or est le seul jaune connu montant sur laine en bain neutre et ne précipitant pas les colorants basiques de la rosaniline (cette propriété est appliquée dans la teinture en grenat).

Jaune naphtol S. — Dinitro-α-naphtolsulfonate de soude :



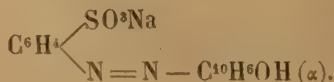
$$C^{10}H^4(NO^2)^2.ONa.SO^3Na$$

Ammoniaque : pas d'action sensible.
Potasse : décoloration.
Acide chlorhydrique : décoloration lente.
Acide sulfurique : décoloration.

Le jaune naphtol S est très employé pour la teinture des nuances dites modes.

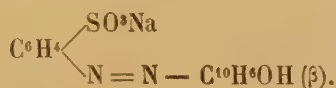
2° DÉRIVÉS AZOÏQUES.

Orangé 1 (*A. Poirrier*) (Syn. Tropéoline 000 n° 1. Orangé d'α-naphtol). — Sel de soude de l'acide sulfaniliqueazo-α-naphtol :

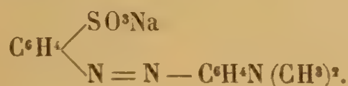


Ammoniaque : coloration rouge.
Potasse : violet.
Acide chlorhydrique : violet.
Acide sulfurique : violet.

Orangé 2 (*A. Poirrier*) (Syn. Tropéoline OOO n° 2, orangé de β-naphtol). — Sel de soude de l'acide sulfanilique azo-β-naphtol :



Orangé 3 (*A. Poirrier*) (Syn. Orangé de méthylhélianthine). — Sel de soude de l'acide sulfanilique azodiméthylaniline :



Les orangés 2 et 3 ont les mêmes réactions.
Le 3 n'est presque plus employé.

Ammoniaque : pas sensible.
Potasse : coloration rouge.
Acide chlorhydrique : coloration rouge.
Acide sulfurique : coloration rouge.

Orangé 4 (*Poirrier*) (Syn. Orangé N, orangé de diphénylamine, tropéoline OO). — Sel de soude de l'acide sulfanilique azodiphénylamine :

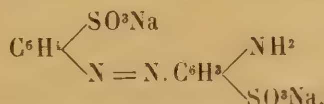


Ammoniaque : pas sensible.
Potasse : pas sensible.
Acide chlorhydrique : violet.
Acide sulfurique : violet.

Jaune indien (*Monnet*). — Orangé 4 nitré :

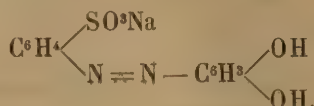
Ammoniaque : pas sensible.
Potasse : brun loutre très clair.
Acide chlorhydrique : violet.
Acide sulfurique : violet.

Jaune solide R (*Badish Anilin*). — Amidoazobenzoldisulfonate de soude :



Ammoniaque : pas d'action sensible.
Potasse : pas d'action sensible.
Acide chlorhydrique : coloration rouge.
Acide sulfurique : jaune brun.

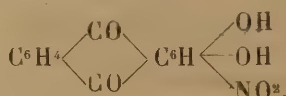
Chrysoïne (*Poirrier*) (Syn. Jaune de résorcine, tropéoline R, tropéoline O). — Sel de soude de l'acide sulfaniliqueazorésorcine :



Ammoniaque : pas sensible.
Potasse : coloration rouge.
Acide chlorhydrique : orangé.
Acide sulfurique : orangé.

3° DÉRIVÉS DE L'ANTHRACÈNE.

Alizarine orange (Syn. Nitroalizarine). — β-nitroalizarine :



Se rencontre sur drap.

Ammoniaque : s'éclaircit légèrement, pas très sensible.
Potasse : rougit légèrement, pas très sensible.
Acide chlorhydrique : s'éclaircit légèrement.
Acide sulfurique : décoloration incomplète.

La cendre est chromée (les sels de chrome servant de mordant).
Les colorants naturels employés dans la teinture des tissus de laine sont :

4° COLORANTS NATURELS.

Bois de Cuba (Syn. Bois jaune). (Ne s'emploie guère plus que dans la teinture en noir et en gros verts.) — Les réactions du bois de Cuba sont les suivantes :
Ammoniaque : pas d'action sensible.
Potasse : pas d'action sensible.
Acide chlorhydrique : décoloration complète.
Acide sulfurique : pas d'action sensible.

Cendres aluminiques.

Curcuma. — Tend à disparaître complètement de la teinture.

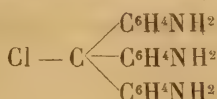
Ammoniaque : coloration orangé.
Potasse : coloration orangé.
Acide chlorhydrique : coloration brun rouge.
Acide sulfurique : rouge, puis gris sale.

Cendres aluminiques.

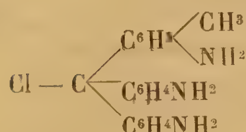
MATIÈRES COLORANTES ROUGES.

1° DÉRIVÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE.

Fuchsine diamant. — Sels de la rosaniline, sels du triamidotriphénylecarbinol ou du triamidodiphényltolylcarbinol :

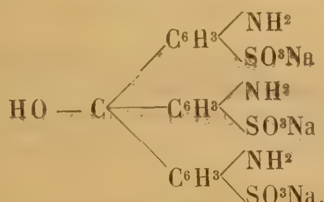


ou :



Ammoniaque : décoloration lente.
Potasse : décoloration complète.
Acide chlorhydrique : jaune brun.
Acide sulfurique : jaune brun.

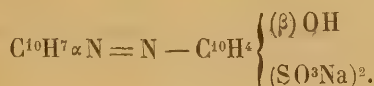
Fuchsine acide S (La Badish). — Sel de soude la rosaniline trisulfoné :



Ammoniaque : décoloration.
Potasse : décoloration.
Acide chlorhydrique : rouge violet; la nuance violette fortement; cette réaction est caractéristique; elle s'observe nettement en séchant l'échantillon entre des doubles de papier Joseph.
Acide sulfurique : jaune brun.

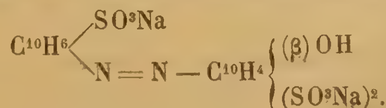
2° DÉRIVÉS AZOÏQUES.

Bordeaux R ou B (Meister Lucius). — α-naphtylamineazo-β-naphtoldisulfonate de soude :



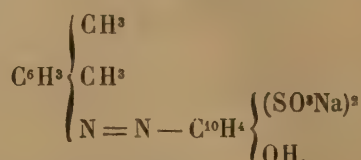
Ammoniaque : pas d'action sensible.
Potasse : jaune brun.
Acide chlorhydrique : pas sensible.
Acide sulfurique bleu.

Amarante Meister Lucius. — Acide naphtioniqueazo-β-naphtoltrisulfonate de soude :



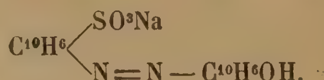
Ammoniaque : pas d'action sensible.
Potasse : la nuance grise légèrement.
Acide chlorhydrique : pas sensible.
Acide sulfurique : violet bleu.

Ponceau de xylidine 3 R (*Meister Lucius*). — Xylidinazo-β-naphtoldisulfonate de soude :



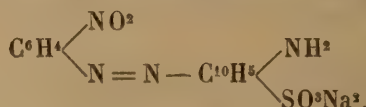
Ammoniaque : pas d'action sensible.
Potasse : brun.
Acide chlorhydrique : pas d'action sensible.
Acide sulfurique : coloration rouge cramoisi.

Roccelline (*A. Poirrier*) (Syn. Rouge solide A). — β-naphtolazonaphtalinesulfonate de soude :



Ammoniaque : s'éclaircit légèrement, pas très sensible.
Potasse : fonce en bleutant légèrement.
Acide chlorhydrique : fonce en bleutant légèrement.
Acide sulfurique : violet.

Substitut d'orseille (*A. Poirrier*). — Nitranilinazo-α-naphtylaminesulfonate de soude :



Ammoniaque : coloration gris sale.
Potasse : coloration gris sale.
Acide chlorhydrique : coloration rouge fuchsine.
Acide sulfurique : brun.

Bon colorant pour les nuances modes. — Très employé en France.

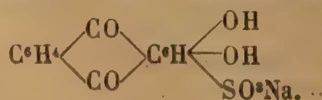
Eosine J. — *Hortensia.* — *Erythrosine J.* — *Phloxine B extra.* — *Cyanosine.* — *Rose Bengale* (*Monnet*). — Tous les dérivés de la résorcine donnent avec les quatre réactifs les mêmes réactions :

Ammoniaque : pas d'action sensible.
Potasse : pas d'action sensible.
Acide chlorhydrique : jaune brun.
Acide sulfurique : jaune brun.

Ces colorants abandonnent assez facilement la fibre en présence des dissolvants; ils sont alors solubles avec fluorescence jaune verdâtre, surtout en liqueur légèrement alcaline.

3° DÉRIVÉS DE L'ANTHRACÈNE.

Alizarine WS (*Badish Anilin*). — Alizarine monosulfate de soude :



Ammoniaque : violet.
Potasse : violet.
Acide chlorhydrique : s'éclaircit légèrement.
Acide sulfurique : pas d'action sensible.

Se rencontre sur draps. — La cendre est chromée ou aluminique (oxydes provenant des mordants).

4° COLORANTS NATURELS.

Les quelques colorants naturels encore en usage sont :
Orseille. — Encore très employé, surtout dans les marrons et modes.

Ammoniaque : violet.
Potasse : violet.
Acide chlorhydrique : pas sensible.
Acide sulfurique : fonce en bleutant légèrement. Le tissu est désorganisé.

Cendres aluminiques (on n'emploie plus l'orseille en bain neutre ou alcalin pour violet depuis l'apparition des violets d'aniline).

Cochenille ammoniacale. — Peu employée (dans les nuances modes).

Ammoniaque : la nuance violette légèrement.
Potasse : la nuance violette.
Acide chlorhydrique : décoloration; le tissu reste gris.
Acide sulfurique : brun jaune.

La cendre est aluminique.

Bois rouge (Syn. Bois de Brésil). — Peu employé.

Ammoniaque : s'éclaircit légèrement.
Potasse : s'éclaircit légèrement.
Acide chlorhydrique : s'éclaircit légèrement; pas très sensible.
Acide sulfurique : jaune brun.

Les mordants se composent de sels d'alumine ou d'étain; on peut donc rencontrer ces oxydes dans les cendres.

Observation. — Nous avons donné, dans cette première partie, tous les colorants employés industriellement sur laine, en évitant avec soin les couleurs qui, quoique teignant la laine, ne sont pas en usage, soit à cause de leur faible rendement, soit à cause de la difficulté que l'on éprouve à les *fixer uniformément* ou à les *unir* en employant le terme de teinture. Nous admettons comme nuances commerciales *solides* celles qui résistent à la touche ammoniacale.

IIe Partie. — Méthode d'analyse des nuances commerciales.

Pour établir cette méthode, nous avons opéré sur des échantillons teints industriellement avec nos quatre réactifs simples : ammoniaque, potasse, acide chlorhydrique, acide sulfurique.

ANALYSE DES GRENATS CLAIRS.

Le grenat est la nuance où le rouge est l'élément prédominant.
Les grenats clairs ou cardinaux ne comportent que du rouge et du jaune.

Lorsque l'on a à examiner un grenat clair, la première opération à faire est une touche à l'acide chlorhydrique; il peut se présenter deux cas :

1° La nuance passe au jaune;
2° La nuance bleute très légèrement ou passe au violet.

Le premier cas est celui d'un grenat à la *fuchsine diamant* et au *jaune d'or*, car ce jaune est le seul, comme nous l'avons vu précédemment, montant sur bain neutre et ne précipitant pas les couleurs basiques de la rosaniline.

(Se rencontre rarement; donne des grenats excessivement frais.)

Dans le second cas, il y a deux subdivisions :

α) La nuance bleute très légèrement à l'acide chlorhydrique, d'où *fuchsine acide* et *jaune naphtol* ou *chrysoïne*.

(Se rencontre communément, surtout dans la teinture de Roubaix.)

β) Si la nuance passe au violet à l'acide chlorhydrique, on a comme composition *fuchsine acide* et *orangé* 4 ou *jaune azoïque analogue*.

(Se rencontre communément; nuances peu fraîches.)

Observations. — Tous les grenats clairs abandonnent leur rouge à la touche ammoniacale; il ne reste que le jaune; s'il n'y avait pas de changement par l'ammoniaque, on serait en présence d'un échantillon solide à *Rouge azoïque* (*Bordeaux*, *Amarante*) qui passerait au violet bleu ou au bleu, à la touche sulfurique.

(De tels grenats sont excessivement rares, vu la difficulté que l'on éprouve à les unir; jusqu'à ce jour, les essais faits dans cette voie n'ont pas donné de bons résultats.)

ANALYSE DES GRENATS FONCÉS, BYRONS, MARRONS, LOUTRES.

On touche la nuance à l'ammoniaque, ce qui peut nous donner les réactions suivantes :

1° La nuance passe au vert;
2° Il ne reste que le jaune;
3° La nuance s'éclaircit très légèrement.

Dans la première division, on est en présence d'un rouge de rosaniline sulfoconjugué, puisqu'il tombe aux alcalis (*fuchsine acide*); le bleu est assez solide (*indigo*). On touche à l'acide chlorhydrique pour caractériser, le jaune passe au violet, on a *orangé* 4 ou *jaune azoïque analogue;* sinon bleuté très légèrement, pas bien sensible; on a *chrysoïne* ou *jaune naphtol.*

(Les nuances à fuchsine acide, indigo et orangé 4, sont excessivement communes; celles à la chrysoïne ou au jaune naphtol sont plus rares, mais communes dans la teinture de Roubaix.)

Dans la seconde division, il ne reste que le jaune à la réaction ammoniacale; on est en présence des sulfoconjugués dérivés de la rosaniline donnés comme substituts d'indigo *vert et violet acides* et de *fuchsine acide;* s'il y a de l'*orangé* 4 dans la nuance, la touche chlorhydrique donne un violet rougeâtre.

(Ces teintures ne sont pas très communes; elles sont trop sensibles aux réactions alcalines (de la boue des grandes villes ou de l'urine).

A la troisième division, nous avons une teinture solide. Deux cas peuvent se présenter (pour les marrons et les loutres) à la touche chlorhydrique.

α passe au violet ou pas sensible.

β passe au rouge violeté ou au grenat; de plus, l'acide se colore en rouge.

Quant au premier cas, qui comprend les grenats, on est en présence d'une nuance à *rouge azoïque*, *indigo*, *orangé* 4; si l'on n'a pas de réaction sensible, on a comme jaune la *chrysoïne*.

(Ces nuances sont très solides, se rencontrent très rarement, vu la difficulté qu'on a à les unir.)

Au deuxième cas, l'acide se colore en rouge et offre toutes les réactions du *campêche;* les jaunes sont des *orangés* 4 et 64 *de Meister Lucius.*

(Se rencontre très rarement, quelquefois dans la teinture de Reims.)

ANALYSE DES OLIVES.

On touche à l'ammoniaque :

1° Il ne reste que le jaune; le bleu tombe, on est en présence des dérivés sulfoconjugués de la rosaniline *vert et violet acides;* pour trouver le jaune, on touche à l'acide chlorhydrique; passe à grenat si l'on a *orangé 4* (devrait passer au violet, mais il faut noter qu'il y a addition de jaune brun formé par réaction sur le vert et violet); passe au jaune brun si l'on a *chrysoïne.*

Ces teintes ne se rencontrent que très rarement (trop sensibles).

2° S'éclaircit très légèrement en bleu, assez solide *indigo;* on caractérise le jaune à l'acide chlorhydrique.

(La nuance olive se fait couramment à l'indigo et à l'orangé 4.)

ANALYSE DES GROS VERTS.

On touche à l'ammoniaque :

1° Il ne reste que le jaune; on a donc *vert et violet acides* et *jaune naphtol* ou *picrique* (le jaune est très difficile à caractériser).

(Se rencontre très souvent.)

2° S'éclaircit très légèrement, ou rien de bien sensible.

On touche à l'acide chlorhydrique; on a :

α. Passe au rouge, légèrement violeté; l'acide se colore et offre les caractères du *campêche;* le jaune est du *bois de Cuba.* — Cendres chromées.

(Se rencontre très souvent dans les teintures solides.)

β. L'acide détruit le jaune et le bleu reste; on a *indigo* et *jaune naphtol* ou *acide picrique* (difficile à caractériser).

(Se rencontre souvent dans les teintures solides.)

ANALYSE DES PRUNES ET GROS-BLEUS.

Nous comprenons sous la dénomination de prunes les nuances à mélange de bleu et de rouge seulement, car les prunes contenant du jaune se rapprochent des byrons et doivent être analysés comme tels.

On touche à l'ammoniaque trois cas :

1° Décoloration complète;

2° Le rouge tombe, le bleu reste;

3° S'éclaircit très légèrement.

Dans le premier cas, on est en présence des sulfoconjugués rosaniliques *vert violet fuchsine acides.*

(Se rencontre très souvent.)

Dans le second cas, le bleu est solide *indigo*, le rouge sulfoconjugué est la *fuchsine acide.*

(Très commun).

Dans le troisième cas, le rouge et le bleu sont solides *rouge azoïque* et *indigo;* de plus, on n'observe rien de bien sensible par les acides chlorhydrique et sulfurique.

(Très rare.)

Nota. — Certaines maisons font les gros-bleus au *campêche*, *carmin d'indigo* et *fuchsine acide* ou *rouge azoïque;* le rouge est difficile à caractériser; le campêche se décèle comme nous l'avons vu précédemment à l'acide chlorhydrique; du reste, la cendre est chromée.

(Se rencontre assez souvent.)

ANALYSE DES NOIRS.

Les noirs sur laine sont tous faits au *campêche*; une touche acide les fait rougir; il y en a de deux sortes :

1° Noir à cendres ferrugineuses ou cupro-ferrugineuses; c'est le *noir au fer;* il décharge au frottement du mouchoir.
(Il est excessivement rare, complètement abandonné aujourd'hui.)

2° Noirs à cendres chromiques ou cupro-chromiques, *noir au chrome* (noir Francillon).
(Excessivement commun, presque tous les noirs.)

Des essais faits avec le *noir naphtol de Cassella* n'ont pas donné de bons résultats au point de vue de la fraîcheur et du reflet; on ne le rencontre donc pas dans le commerce.

ANALYSE DES PONCEAUX.

Le ponceau à la cochenille passe au rouge franchement violetté par la potasse, tandis que le ponceau artificiel jaunit sensiblement; de plus, dans le cas du ponceau à la cochenille, les cendres contiennent de l'étain.

ANALYSE DES JAUNES, ORANGES, AZULINES, PAONS, BLEU PRUSSIATE, VERTS LUMIÈRE, VIOLETS, ETC.

Pour ces nuances simples, consulter la première partie : Colorants en teinte pure.

ANALYSE DES NUANCES DITES MODES.

Les nuances dites modes variant à l'infini, il nous est impossible de donner une méthode détaillée, comme pour les autres nuances; cependant, avec un peu de pratique, on parvient très facilement à analyser un mode; il faut avoir présentes à l'esprit les réactions caractéristiques des colorants en usage dans cette partie, c'est-à-dire orseille, fuchsine acide, substituts d'orseille, orangé rouge 2 ou 3, ou 64 de Meister Lucius, jaune naphtol, orangé 4, vert acide, violet de Paris, indigo, colorants qui se caractérisent tous facilement aux touches alcalines et acides.

Paris, Laboratoire municipal, le 10 octobre 1888.

Réclamation de priorité, au sujet du procédé de M. l'abbé Godefroy, sur la désinfection des flegmes alcooliques par hydrogénation.

Par M. Laurent Naudin.

J'ai décrit ici même (*Moniteur scientifique*, 1882, p. 238) un procédé industriel de désinfection des phlegmes alcooliques par *hydrogénation*, à l'aide de métaux, d'amalgame de métaux alcalins, de couples électrolytiques (zinc-cuivre, fer-cuivre, etc.) décomposant l'eau à la température ordinaire.

J'ai insisté tout particulièrement sur l'importance pratique du couple zinc-cuivre.

Des modifications, suggérées par l'expérience d'une année dans la même usine ayant été reconnues nécessaires, j'ai fait connaître en 1883 (*Moniteur scientifique*, p. 862) les changements apportés non au principe même de la méthode, dont l'usage avait consacré la valeur, mais à l'agencement des appareils et au détail des manipulations.

Au commencement de cette année, j'ai eu connaissance d'un brevet pris par M. Godefroy, sur la désinfection des phlegmes par *hydrooxygénation*, suivant l'expres-

sion même de l'auteur (Brevet nº 187726, déc. 1887), brevet qui n'est autre chose que la copie exacte de celui qui a été décrit tout au long dans ce journal.

Depuis cette époque, j'attendais pour protester contre cette étrange manière d'agir, que M. Godefroy, ou bien donnât à son brevet une publicité scientifique quelconque, ou bien en fît une application industrielle connue, lorsque, dernièrement, jai lu dans le *Moniteur scientifique* (nov. 1888, p. 1391) la description critique de ce procédé, que l'auteur de l'article du *Journal des Brevets* a l'air de présenter comme entièrement nouveau.

Afin de bien délimiter mon droit de réclamation, je rappelle très succinctement que ma méthode consiste à former d'abord un couple zinc-cuivre, par contact d'une solution de sulfate de cuivre avec du zinc, puis à verser sur ce couple électrique, ainsi constitué, les phlegmes à désinfecter. Le liquide alcoolique, toujours acide et aqueux, commence par se désaciduler en présence du zinc; de l'hydrogène se dégage. Au bout d'un temps assez court, le milieu devient *neutre;* c'est à partir de ce moment que le couple travaille utilement en hydrogénant (par décomposition de l'eau), les corps réducteurs, cause principale de l'infection.

Dans des cas déterminés (phlegmes de betteraves), l'action hydrogénante du couple zinc-cuivre était suivie d'une action simultanée d'oxydation et d'hydrogénation dans un voltamètre de forme spéciale, actionné par un dynamo, d'où le nom d'*oxyhydrogénation* donné à cette partie de mon procédé, nom que M. Godefroy a cru devoir changer à son profit en celui d'*hydrooxygénation.*

L'idée du couple zinc-cuivre, je l'ai déjà dit en 1881 et je le répète, n'est pas nouvelle (1803). Mais ce qui sans conteste devait être considéré comme nouveau en 1880, c'était l'application du couple à la désinfection des alcools bruts. Sur ce point (l'hydrogénation), mes réserves sont claires et aussi générales que possible (1).

Quel peut être maintenant le procédé de M. Godefroy?

« . . . . . Il consiste essentiellement, dit-il dans son brevet, dans l'emploi d'un « mélange chimique à la fois hydrogénant et oxydant. Ce mélange renferme du zinc en « poudre recouvert de cuivre, de la chaux ou tout autre alcali et un hypochlorite.

« Le zinc cuivré a déjà été employé seul, mais sous forme de lames et dans des « conditions particulières difficiles à réaliser pratiquement.

« Le zinc en poudre est d'un emploi plus pratique; son action hydrogénante est « remarquable. On peut l'employer pur ou recouvert de cuivre, par immersion dans le « sulfate de cuivre; il peut agir dans les deux cas, mais nous préférons l'emploi « du zinc cuivré, sans cependant exclure celui du zinc pur . . . .

« Le procédé opératoire suivi importe peu, pourvu qu'on introduise dans les « phlegmes et qu'on fasse agir successivement ou simultanément les substances pré- « citées.

« On délaye la poudre de zinc dans un peu d'eau, puis, tout en remuant, on ajoute « une solution de sulfate de cuivre, jusqu'à ce que le zinc en suspension, qui avait pris « une couleur noire, commence à devenir brun. On laisse reposer, on décante, on lave « deux ou trois fois à l'eau, puis on incorpore au mélange son poids de chaux éteinte, « et on ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'on ait une bouillie suffisamment claire.

« On introduit cette bouillie dans les phlegmes, à raison de 100 à 120 grammes « environ de zinc par hectolitre. On agite la masse à plusieurs reprises, et, au bout « d'un quart d'heure, on ajoute 60 à 80 grammes environ de chlorure de chaux du « commerce délayé dans une quantité d'eau suffisante; on remue la masse et on « distille. »

Il résulte de ce document que M. Godefroy fait usage comme moi, pour le même but, d'un métal ou d'un couple *hydrogénant* associé ou non à un *oxydant*.

---

(1) Brevets nºˢ 138468 (1880), 139690 (1880), 140772 (1881).

C'est en vain que pour établir une différence sensible entre son mode opératoire et le mien, M. Godefroy invoquerait l'action spéciale exercée par la chaux dans son mélange.

La chaux, comme il est dit plus haut, joue le rôle du zinc pur, toujours en excès dans mon couple; elle neutralise, avant toute action hydrogénante utile, les acides contenus par les alcools bruts avant rectification.

D'ailleurs, je relève dans le brevet de M. Godefroy, une phrase très claire qui prouve que M. l'abbé a parfaitement conscience de l'inutilité de la chaux dans son prétendu mélange :

« Avec des phlegmes très impurs, dit-il, comme ceux que donnent les résidus de « sucreries, on peut mettre *d'abord* la poudre de zinc cuivrée, *non mélangée* à la chaux, « laisser réagir (c'est-à-dire hydrogéner) un quart d'heure environ, neutraliser par « addition de chaux (1), puis ajouter le chlorure de chaux. »

M. Godefroy voudrait-il établir une subtile distinction entre l'action hydrogénante du zinc en *poudre* cuivré et celle du même métal en copeaux, en lames, en grenailles, etc., également cuivré ?

L'action chimique, dans les deux cas, est identique; le fait est de toute évidence.

Il m'importe cependant d'établir sur ce point spécial, avec plus de netteté encore s'il est possible, mon droit de priorité.

Que M. Godefroy relise avec quelque attention mon brevet de principe (n° 138468) dont il n'a pas saisi toute la généralité, il y verra que je me suis prudemment gardé de parler d'une forme *quelconque* à donner au zinc, certain que dans l'avenir on chercherait à amener la confusion.

Que M. Godefroy le sache bien, toutes les formes à donner au couple ont été d'abord essayées au laboratoire, et ce n'est qu'après de longs et dispendieux tâtonnements sur d'énormes quantités de phlegmes, dans l'usine de M. Boulet, à Bapeaume-les-Rouen, que j'ai fait choix du zinc en lames ondulées.

Que M. Godefroy ne cherche pas non plus, comme il le paraît, à donner le change sur le mot *électrolyse.*

L'électrolyse ici est la cause et non l'effet. L'effet utile cherché, c'est l'*hydrogénation*, qu'elle se fasse ou non par voie électrolytique, et j'ajouterai, pour être complet, qu'elle soit suivie ou simultanée d'une oxydation.

M. Godefroy n'étant pas l'auteur du procédé de désinfection des alcools par *hydrogénation*, que lui reste-t-il donc à revendiquer ?

L'action de l'hypochlorite de chaux mélangé de chaux ! Mais il avoue lui-même que « l'hypochlorite de chaux, dont les propriétés oxydantes sont bien connues, a déjà été « employé seul ou associé à la chaux pour le traitement des phlegmes; mais, dans l'un « et dans l'autre cas, il donne ordinairement naissance à des produits odorants que « l'on retrouve partiellement dans l'alcool distillé. »

Conclusion. — Le procédé, soi-disant nouveau de M. Godefroy, se compose de deux parties :

La première, l'*hydrogénation*, qui ne lui appartient pas; la seconde, l'*oxydation par les hypochlorites en présence de la chaux*, qui, de l'aveu même de l'auteur, est essentiellement défectueuse.

---

(1) Neutraliser quoi ? Lorsque l'addition de chaux se fait, les phlegmes sont déjà neutralisés par le zinc et l'oxyde de zinc (tutie).

RÉSULTATS DES ANALYSES DE QUININE LES PLUS RÉCENTES

Essai d'élucidation définitive de ces résultats au moyen de recherches personnelles.

Par M. LENTZ.

(*Zeitschrift für analytische Chemie* du Docteur C. REMIGIUS FRESENIUS
Avec la collaboration du Docteur HEINRICH FRESENIUS.)

Ayant été chargé de donner mon avis sur la pureté de plusieurs échantillons de sulfate de quinine et sur diverses autres questions concernant ce produit, j'ai trouvé là l'occasion d'exécuter une série de travaux et de recherches sur le sujet qui m'a fourni le titre de ce mémoire. Les circonstances ne m'ont pas permis de dépasser ce cadre et d'inaugurer de nouveaux systèmes d'investigation. Néanmoins tout ce que j'ai constaté sans sortir des limites qui m'étaient imposées peut n'être pas indigne de publication, d'autant plus que la plupart des résultats donnés ci-dessous proviennent de recherches personnelles.

Je me suis efforcé de déterminer ce à quoi on peut parvenir à l'aide des modes d'essai du sulfate de quinine les plus récents qui aient été publiés; et pour cela je ne me suis pas borné à imiter mes devanciers en exécutant beaucoup d'essais comparatifs d'après les divers procédés. J'ai fait davantage. J'ai pris les divers précipités fournis par tous ces procédés; je les ai essayés chimiquement, d'une part, et, d'autre part, j'ai eu recours aux propriétés physiques, caractéristiques, faciles à vérifier, telles que le point de fusion et le pouvoir rotatoire. En comparant les résultats ainsi obtenus (notamment pour les points de fusion) avec les indications des traités de chimie, concernant les propriétés des plus importants parmi les alcaloïdes purs du quinquina, j'ai constaté bientôt que, dans tout ce que l'on avait écrit jusqu'alors, il y avait un grand nombre de lacunes et d'inexactitudes; il m'a donc semblé indispensable de déterminer, par moi-même encore, les conditions que devaient remplir ces alcaloïdes, en opérant sur des combinaisons pures et en ayant recours aux modes de travail que je devais employer dans les recherches ultérieures. J'ai préparé moi-même quelques-unes de ces combinaisons pures, en me servant de la marchandise commerciale aussi pure que possible; d'autre part, je suis redevable de produits chimiquement purs à la grande amabilité du célèbre chercheur qui s'est tant occupé de la quinine : M. le Dr O. Hesse, à Feuerbach près Stuttgart. Pour opérer des recherches comparées, je me suis servi de préparations pures de quinine, de conquinine de cinchonine, de cinchonidine et d'hydroquinine.

La *détermination du point de fusion*, exécutée de la façon généralement usitée, dans des tubes capillaires, à l'aide d'un bain d'acide sulfurique et d'un bon thermomètre de travail ordinaire, a donné des nombres qui, pour la même combinaison, dans différents essais, différaient entre eux de plusieurs degrés. Les expériences exécutées avec un thermomètre en verre normal d'Iéna, essayé et contrôlé par la commission normale de vérification, ont abouti au même résultat.

Une série de thermomètres normaux de Geissler, très fins, s'est mieux comportée; je veux parler de sept thermomètres divisés en cinquièmes de degrés, l'un allait de — 10 à + 60° centigrades, l'autre de 35 à 10° centigrades; le suivant de 90 à 163° centigrades; un autre de 152° à 219° centigrades, la longueur de l'échelle étant de 10 centimètres, 5; le suivant, de 195 à 260° centigrades; l'avant-dernier de 235 à 310° centigrades; le dernier enfin, de 295° à 360° centigrades, chaque thermomètre ayant environ de 13,5 à 16 centimètres de longueur; néanmoins les indications de ces thermomètres Geissler, bien que concordant parfaitement entre elles, différaient absolument de celles publiées jusqu'alors. Il est vrai que ces dernières avaient été obtenues avec des thermomètres longs et n'avaient pas été corrigées. On n'ignore pas combien grands peuvent être les

écarts en question, bien qu'on ne les ait pas estimés. Ainsi le point de fusion de la cinchonidine d'après Claus et d'après Hesse (1) est situé entre 200 et 201° (sans correction), tandis que Skraup et Vortmann l'ont trouvé à 210° cent. 6 (avec correction). La différence entre les résultats de divers essais variera précisément selon les circonstances, dans la méthode de travail ordinaire.

Il m'a donc paru que, pour obtenir des valeurs exactes et comparables à tous égards, il fallait dans chaque cas déterminer le point de fusion exact; c'est ce que j'ai fait à l'aide de l'appareil de Roth (2) pour toute la matière qui me restait; il est vrai que j'avais déjà opéré un certain nombre de déterminations de points de fusion, sans correction. L'appareil de Roth s'est parfaitement comporté. Les petits thermomètres employés (3) ne dépassaient pas dans l'appareil la hauteur de l'acide sulfurique. Il faut signaler un avantage spécial de l'appareil de Roth : avec lui, on n'est pas incommodé, par les vapeurs de l'acide sulfurique, inconvénient auquel on ne peut échapper lorsqu'on ne se sert pas de cet appareil.

Pour obtenir des valeurs concordantes dans les différents essais il a été nécessaire, ainsi que je l'ai reconnu plus tard, de broyer finement les alcaloïdes dont j'avais à déterminer le point de fusion, afin de les déshydrater complètement, d'abord sur l'acide sulfurique, puis par dessiccation prolongée pendant plusieurs heures à 115° centigrades. Les nombres suivants montrent combien il est important, pour obtenir des résultats concordants et exacts, de suivre avec soin un bon procédé. J'ai trouvé, pour les alcaloïdes secondaires de l'expérience n° 1, par le chromate :

a) Avec un long thermomètre de laboratoire, au bain d'acide sulfurique :

Point de fusion { 180°,0 / 181°,0 }. En moyenne .... 180° cent. 5

Dans la même expérience, les alcaloïdes secondaires ayant été préalablement lavés à l'éther :

Point de fusion { 181°,0 / 181°,5 }. En moyenne.............. 181° cent. 3

---

(1) *Handbuch der organischen Chemie*, t. 2, p. 1922. Du reste, d'après les renseignements que je possède, l'assertion de Skraup et Vortmann se rapporte à l'homocinchonidine au lieu de se rapporter à la cinchonidine.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. 19, p. 1970; *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 26, p. 341.

(3) L'essai des deux thermomètres employés pour la détermination du point de fusion a été exécuté très obligeamment à l'établissement d'industrie physique de Charlottenbourg (*Physikalisch-technische Reichsanstalt*), section 2, après la fin du présent travail. Dans le bulletin d'essai reçu le 5 mars, on lit :

« Les indications des thermomètres rapportées à celles de notre thermomètre normal sont actuellement :

« Pour le n° 1 (dont l'échelle allait de 151°,4 à 219°,8) :

« Trop basses de	1°,2	au voisinage de	170°
—	1°,2	—	175°
—	1°,3	—	180°
—	1°,4	—	185°
—	1°,5	—	190°
—	2°,0	—	200°
—	2°,1	—	205°
—	2°,3	—	210°

« Pour le n° 2 (dont l'échelle allait de 195 à 260°) :

« Trop basses de	2°,7	au voisinage de	240°
—	2°,8	—	245°
—	2°,9	—	250°

« Pour les températures comprises entre 170 et 190°, l'exactitude des indications d'erreur peut être considérée comme étant d'environ 0°,5 ; pour les températures supérieures, elle peut être de 1°. »

Les indications du texte de ce travail se rapportent toutes aux valeurs qui ont été lues directement sur les thermomètres employés. A l'aide des indications précédentes, on peut ramener ces valeurs, par le calcul, à celles du thermomètre normal de l'établissement de Charlottenbourg.

b.) Même alcaloïde qu'en *a* (non lavé) ; thermomètre court normal de Geissler, au bain d'acide sulfurique :

Point de fusion { 186°,5 ; 186°,2 } En moyenne .... 186°,4

c.) Même alcaloïde, même thermomètre qu'en *b* ; appareil de Roth ;

Point de fusion corrigé { 188°,0 ; 188°,5 } En moyenne............. 188°,3

Pour la cinchonidine qui avait été précipitée de tétrasulfate cristallisé une fois et qui n'avait pas été purifiée autrement, j'ai trouvé :

a). Avec un thermomètre normal court, de Geissler, au bain d'acier sufurique :

Point de fusion...... { 204°,5 ; 205°,0 ; 205°,0 } En moyenne............. 204°,8

b). Avec la même cinchonidine dans l'appareil de Roth :

Point de fusion corrigé { 207°,0 ; 207°,5 ; 207°,2 } En moyenne............. 207°,2

Le pouvoir rotatoire des alcaloïdes a été déterminé à la lumière du sodium, au moyen d'un appareil à pénombre (polarisateur Laurent), de l'atelier de Franz Schmidt et Haensch, de Berlin. Lecture, une minute. Relativement aux écarts que les lectures faites présentent entre elles, les indications calculées pour chaque série d'essais, à l'aide de la méthode des plus petits carrés, renseignent sur l'erreur moyenne de l'observation isolée, sur l'erreur moyenne et sur l'erreur vraisemblable du résultat. Pour permettre d'apprécier l'influence que les autres sources d'erreurs en question peuvent avoir sur le résultat, il faudrait encore communiquer les détails suivants :

La capacité des matras de mesure employés pour la préparation des solutions d'alcaloïdes, matras à cols presque capillaires, est indiquée dans le tableau que voici :

PETITS MATRAS	CAPACITÉ		GRAMMES D'EAU	POIDS
NUMÉROS.	à 0° CENTIGRADE.	POIDS DANS L'AIR. Grammes d'eau.	CORRESPONDANTS, réduits au vide.	DU MÊME VOLUME D'EAU à 4° centigrades.
1	17.6	15.0060	15.0219	15.0407
2	17.6	14.9802	14.9961	15.0152
3	20.0	14.9499	14.9657	14.9917
4	17.6	14.9765	14.9924	15.0115
5	20.0	14.9711	14.9870	15.0129
6	20.0	14.9740	14.9899	15.0159
7	20.0	14.9301	14.9460	14.9719
8	20.0	14.9765	14.9924	15.0184
9	20.0	14.9510	14.9669	14.9928

Les alcaloïdes employés pour la polarisation étaient toujours déshydratés comme pour les déterminations de points de fusion ; je les pesais dans les matras et je plaçais ces derniers, ainsi que le mélange de chloroforme (1) que j'avais toujours en grande provision, dans le même local uniformément chauffé ; j'y laissais le tout pendant 12 heures environ, les matras étant les uns à côté des autres et j'amenais ainsi tout le système à la

(1) D'après Hesse, 1 volume d'alcool à 97 pour 100 et 2 volumes de chloroforme.

même température. Ensuite je *dissolvais* les alcaloïdes dans le mélange de chloroforme, je remplissais les matras jusqu'à la marque, je notais la température du mélange de chloroformo, je pesais, enfin je polarisais la solution dans un tube de 220 millimètres de long (1).

Toutes les pesées ont été ramenées par le calcul à ce qu'elles auraient été dans le vide. Les densités ont été déduites des pesées ramenées au vide, ainsi qu'à l'eau à 4° centigrades; il a été tenu compte de la dilatation du verre. Les températures ont été déterminées à l'aide de 2 petits thermomètres normaux divisés en cinquièmes de degrés et dont les indications, lorsqu'on les avait contrôlées, avaient été trouvées concordantes. Bien que j'aie mis le plus grand soin à maintenir une température uniforme pendant les séries d'essais qui ont exigé plusieurs semaines, il a été impossible d'éviter des variations de plusieurs degrés : c'est ce que montrent les lectures relatives aux divers essais. J'ai admis, comme température de polarisation, la température lue à la fin de chaque série d'essais, sur le petit thermomètre normal, laissé à côté du tube à liquide, dans l'appareil à polarisation.

Les déterminations de la densité des solutions de chloroforme ont, elles aussi, varié un peu (2). Pour déterminer l'influence de ces erreurs d'expérimentation et pour les supprimer autant que possible, j'ai commencé par déterminer au moyen d'une balance Mohr-Westphal, très exacte, la densité du mélange d'alcool et de chloroforme à diverses températures. Six expériences faites entre 13°,5 et 24°,5 m'ont révélé que, pour chaque degré de température, la densité variait de 0,00182. Douze expériences entre — 1° et + 29° m'ont indiqué ± 0,001810, l'erreur vraisemblable du résultat (3) étant de ± 0,000195.

J'étais donc autorisé à admettre que dans les expériences dont je vais rendre compte, la densité des solutions d'alcaloïdes variait de ± 0,0018 pour chaque degré centigrade, et je pouvais partir de là pour calculer quelle aurait été, dans chaque expérience, la densité du liquide à la température à laquelle j'avais déterminé l'angle de rotation.

J'ai calculé les densités des 59 liquides essayés, pour la température de 17°, afin d'obtenir un moyen approximatif d'apprécier l'influence que peuvent exercer, sur la densité calculée, les différences de hauteur du liquide, ainsi que toutes autres circonstances; j'ai trouvé ainsi, comme moyenne, une densité de 1,2533, comme valeur minima 1,2492 (4), comme valeur maxima 1,2565 (5).

Les influences dont il est question ici agissent donc, à tout prendre, dans le plus défavorable des 59 cas examinés, comme une variation de température dont on n'aurait pas tenu compte et qui aurait eu lieu de 14°,9 à 18°7, en comprenant par conséquent 3°,8.

Les calculs exécutés pour une série d'expériences montrent que ce qui, en outre, exerce une influence *essentielle*, sur le résultat des expériences, tant pour la formule :

$$[\alpha]D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} \quad (1)$$

---

(1) La longueur du tube a été mesurée trois fois; on a trouvé, d'après une obligeante communication de l'Institut de physique de l'Université de Berlin :

1° 220 millim. 036 à 19°,8;
2° 220 millim. 065 à 19°,8;
3° 220 millim. 043 à 19°,8;

soit, en moyenne, 220 millim. 048.

Dans le calcul des expériences, j'ai toujours admis qu'elle était, en nombre rond, de 220 millimètres.

(2) La différence dans la teneur de ces solutions en alcaloïde n'a pas exercé d'influence essentielle sur leur densité. La densité a été fournie par le poids du contenu du matras, ramené au vide, et par le poids du même volume d'eau à 4° centigrades, également ramené au vide.

(3) Elle a été calculée par la méthode des plus petits carrés.

(4) Expérience, voir p. 53.

(5) Expérience, voir p. 49.

que pour la formule un peu moins exacte mais indépendante de la densité :

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L. c} \quad (2)$$

ce sont :

a) La quantité pesée du corps rotatoire ;

b) La détermination de la rotation.

La quantité de substance employée varie de 0 gr. 1 (0,0794 dans un cas) à 0 gr. 4 et est généralement de 0 gr. 2. La balance employée permettait de déterminer exactement les milligrammes et d'apprécier les dizièmes de milligrammes; les erreurs de pesée ne peuvent donc généralement être que des dixièmes pour 100 des valeurs obtenues.

Dans quelques cas la détermination de la teneur et la lecture ont été un peu influencées par des troubles survenus dans les solutions essayées; quelques-unes de ces dernières ont donc été filtrées (3). Les causes d'erreurs qui résultent de ces troubles paraissent cependant insignifiantes. Ce qui a l'influence la plus considérable sur le résultat de chacune des séries d'essais, ce sont les lectures de l'angle de rotation. Ces lectures, pour les alcaloïdes plus ou moins purs que l'on essayait pour les comparer, ont été exécutées cinq fois par deux observateurs différents qui, chaque fois, lisaient le zéro à deux reprises différentes. Les valeurs qui s'y rapportent sont donc des moyennes chacune de 10 lectures d'angle et de 4 lectures de zéro. Pour les alcaloïdes accessoires, je n'ai généralement opéré que 5 lectures d'angle et 2 lectures de zéro. Si maintenant on calcule l'influence qu'une erreur dans la détermination de l'angle de rotation exerce sur la valeur [α] D, on trouve que, pour 0 gr. 2 d'alcaloïde, chaque minute de différence dans la détermination de l'angle α peut déjà influer de plus d'un demi-degré (4) sur la valeur [α] D.

L'influence augmente dans les expériences faites avec 0 gr. 1 (ou 0 gr. 0794) d'alcaloïde; elle diminue de même dans celles qui ont été effectuées avec 0 gr. 4 d'alcaloïde. Il va de soi qu'elle est différente selon les divers pouvoirs rotatoires.

En se guidant sur ce qui vient d'être dit et en tenant compte, pour chaque série d'essais, du calcul des erreurs vraisemblables des résultats, calcul exécuté d'après la méthode des plus petits carrés et donnant des chiffres qui seront reproduits pour chaque série d'essais, il est facile d'apprécier jusqu'à quel point dans chaque cas les valeurs trouvées pour [α] D peuvent être entachées d'erreurs d'expérience. Cependant ici il faut ne pas oublier que, quand on compare les valeurs moyennes provenant de chaque groupe de séries d'essais, les erreurs d'expérience des diverses valeurs pour [α] D diminuent ou se compensent. J'ai cru ne pas devoir omettre ces explications; c'est afin d'assurer aux nombres que je donne une valeur durable. Du reste, aucune des publications spéciales que je connais n'apprécie ou même ne mentionne les sources d'erreur des résultats communiqués, même quand elles sont faciles à reconnaître.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES COMBINAISONS DONT ON S'EST SERVI POUR ÉTABLIR LES COMPARAISONS.

1° *Quinine*. — La quinine a été préparée d'abord au moyen du bisulfate que j'avais obtenu, en essayant plusieurs échantillons de sulfate de quinine commercial, par la

---

(1) [α] D = pouvoir rotatoire spécifique pour la lumière du sodium.
α = l'angle de déviation observé.
L = longueur, en millimètres, de la colonne de liquide employée (220 millimètres).
p = quantité pondérale d'alcaloïde dans 100 parties pondérales de solution (teneur pour 100).
d = densité de la solution douée du pouvoir rotatoire.

(2) c = grammes d'alcaloïde dans 100 centimètres cubes de solution (concentration).

(3) Pour chaque série d'essais, j'ai indiqué si cette précaution a été prise ou non.

(4) J'ai calculé que pour quelques expériences la variation était comprise entre 0.56 et 0.58.

formation du bisulfate : je précipitais la solution aqueuse de ce bisulfate par du carbonate de sodium. Dans trois expériences, cette quinine a présenté les points de fusion corrigés 172° cent. 5; 172°,2; 172°,8; en moyenne 172°,5. Après cristallisation dans la benzine, le point de fusion a changé ; j'ai obtenu : 171° cent. 5; 171°,5; 171°,8; en moyenne 171°,6 (corrigé). Cette même quinine a été retransformée en bisulfate; la liqueur mère, traitée d'après les prescriptions de Hesse pour l'essai par le bisulfate, n'a donné aucune espèce de dépôt cristallin, même quand j'avais laissé reposer et s'évaporer la solution éthérée pendant une huitaine de jours. Le bisulfate essayé de la manière indiquée ne présentait donc pas trace de cinchonidine. La quinine obtenue au moyen de bisulfate cristallisé deux fois a fondu dans trois expériences à 170° cent. 4, à 170°,2 et à 170°,5, en moyenne donc à 170°,4 (corrigé). Pour une autre quinine, préparée au moyen de bisulfate cristallisé deux fois, j'ai trouvé 172° cent. 5; 172°,8; 172°,8; en moyenne donc, 172°,7 (corrigé). Après cristallisation dans la benzine, j'ai observé : 171°,5; 171°,8; 171°,5 ; en moyenne donc, 171°,6 (corrigé) (1). En déterminant le pouvoir rotatoire spécifique pour la quinine non cristallisée dans la benzine, j'ai trouvé :

a) $\alpha = -6°\,33',6$ à 17° cent. 2. (Moyenne de 10 observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm 1',6$).

$$d = 1{,}2545 \text{ à } 17° \text{ cent. } 2.$$
$$p = 1{,}4391$$
$$c = 1{,}8080$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\alpha}{L.c} = -164°,\,55'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\alpha}{L.p.d} = -165°,\,0',9$$

b) $\alpha = -10°,\,37',57$ à 17° cent. 4. (Moyenne de 10 observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm 1'4$).

$$d = 1{,}2553 \text{ à } 17° \text{ cent. } 4.$$
$$p = 2{,}3467$$
$$c = 2{,}9512$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\alpha}{L.c} = -163°\,40'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\alpha}{L.p.d} = -163°\,58'$$

De Vrij et Allouard annoncent, on le sait, qu'au moyen de l'hérapathite, on obtient une quinine extrêmement pure, et même que l'on ne peut obtenir la quinine chimiquement pure autrement que par décomposition de l'hérapathite. Hesse affirme qu'au moyen du sulfate neutre on peut obtenir une quinine aussi pure que celle que l'on obtient au moyen de l'hérapathite. Selon Hesse, De Vrij, Oudemans et autres, il est facile d'obtenir la quinine pure en se servant du bisulfate. Pour contrôler l'indication de Vrij et d'Allouard, j'ai transformé en hérapathite une quantité correspondante de bisulfate de quinine d'après le procédé connu, au moyen d'acide acétique, d'alcool, etc. (2); j'ai décomposé l'hérapathite en solution aqueuse par la solution d'hydrogène sulfuré ; j'ai filtré; du liquide filtré, j'ai éliminé l'hydrogène sulfuré, puis j'ai précipité la quinine

(1) Il y a peut-être lieu de citer ici quelques déterminations du point de fusion (non corrigées), exécutées avec un thermomètre court, mais non dans l'appareil de Roth. D'après ces déterminations, la quinine provenant de bisulfate cristallisé deux fois fondait à 171°,2 et à 170°,8, en moyenne donc à 171°. La quinine provenant de bisulfate cristallisé fondait à 171°,5 et à 172°, en moyenne donc à 171°,8. Ces valeurs s'élèveraient d'environ 2° par une correction.

(2) De la liqueur mère de l'hérapathite, j'ai précipité par la soude la quinine contenue dans cette lessive et je l'ai desséchée. Après cristallisation dans la benzine, elle a fondu à 171°, 171°,2, 171°, en moyenne à 171°,1; par conséquent, presque exactement comme la quinine provenant de l'hérapathite.

par la soude, j'ai desséché la quinine et je l'ai fait cristalliser dans la benzine (1). La quinine ainsi obtenue en cristaux massifs (2) a fondu, dans trois expériences, à 171°,5, à 171°,6, à 171°,6, en moyenne, à 171°,4 (corrigé). Dans la détermination du pouvoir rotatoire spécifique, j'ai trouvé :

$\alpha = -3°,44',2$ à 16° centigrades 8. (Moyenne de 10 observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm 1'7$).

$$d = 1,2565 \text{ à } 16° \text{ centigrades } 8$$
$$p = 1,0369$$
$$c = 1,0373$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.c} = -163°\,44'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.p.d} = -163°\,49'$$

Finalement j'ai préparé de la quinine pure au moyen du sulfate que Hesse avait reçu comme sulfate chimiquement pur. Cette quinine, dans trois expériences, a fondu à 174°,4, à 174°,4, à 174°,5, en moyenne donc à 174°,4. Après cristallisation dans la benzine, elle a fondu à 171°,8, à 172°,0 et à 171°,5; en moyenne donc à 171°,8 (corrigé). La quinine cristallisée dans la benzine a donné, à la détermination du pouvoir rotatoire spécifique :

$\alpha = -3°,15',95$ à 16° centigrades 8. (Moyenne de 10 observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm 1',2$).

$$d = 1,2553 \text{ à } 16° \text{ centigrades } 8$$
$$p = 0,71847$$
$$c = 0,90267$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.c} = -164°,27'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.p.c} = -164°,35'$$

Pour les températures de fusion, il y a eu ici un contraste surprenant : les quinines précipitées d'une solution aqueuse, pures du reste, fondaient, suivant les circonstances,

(1) La benzine avait été obtenue exempte de thyophène ou pure d'après le très recommandable procédé indiqué par C.-H. Wood et E.-L. Barret (*Chemical News*, t. 48, p. 3; *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 25, p. 453). La quinine cristallisée dans la benzine contient, on le sait, de la benzine cristallisée, qui cependant se dégage complètement lorsqu'on chauffe entre 115 et 120° centigrades.

(2) Indépendamment de cette quinine, j'ai remarqué des cristaux ressemblant à de la plume. Ces cristaux ont fondu à 170°,5, à 170°,2, à 170°,4, en moyenne à 170°,4 (corrigé). Ils étaient en trop petite quantité pour que j'en fisse un examen approfondi; je n'ai pu en recueillir que 0 gr. 0749 pour en déterminer le pouvoir rotatoire spécifique. J'ai trouvé :

$\alpha = 1°,38',35$ à 17° centigrades (moyenne de 10 observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm 1',7$).

$$d = 1,2564 \text{ à } 17° \text{ centigrades.}$$
$$p = 0,3974$$
$$c = 0,4997$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,c} = -149°,6'.$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,p.\,d} = -149°,14'.$$

Ces nombres ne permettent pas de tirer des conclusions certaines. Peut-être y avait-il là un hydrate de quinine qui n'était pas tout à fait pur.

entre 170°,4 et 174°,4, tandis que, pour les quinines de diverses provenances et de diverses préparations, dès qu'elles avaient été cristallisées dans la benzine, j'ai trouvé :

a) Quinine de bisulfate . . . . 171°,6
b) Quinine de bisulfate recristallisé . . . . 171°,6
c) Quinine d'hérapathite. . . . . 171°,4
d) Quinine de sulfate de Hesse . . . . 171°,8

Chacun de ces nombres est la moyenne de trois observations de la température de fusion, corrigées.

D'après la moyenne de ces expériences, le point de fusion de la quinine pure cristallisée dans la benzine est très exactement 171°,6 (1).

Dans toutes les déterminations de la température de fusion de la quinine pure, j'ai observé que la fusion se produisait très nettement. Si l'on considère que les déterminations du pouvoir rotatoire spécifique étaient à peu près concordantes pour les échantillons de quinine recristallisés dans la benzine et pour ceux qui ne l'étaient pas, il ne reste qu'une hypothèse à faire pour expliquer les différences dans les températures de fusion de la quinine précipitée de ces solutions. C'est que, selon les différentes circonstances de la précipitation, il y a des mélanges variables de quinine amorphe et de quinine cristallisée et que la constitution de ces mélanges est ce qui cause la différence des points de fusion. Cette hypothèse est corroborée par la concordance, — dans les limites des erreurs d'expérimentations, — des températures de fusion de la quinine qui, après avoir été recristallisée dans la benzine, avait été obtenue exempte de benzine et d'eau au moyen de la dessiccation ; elle est confirmée également par la propriété bien connue que possède la quinine de se présenter sous diverses formes. (Ainsi, selon les circonstances, la solution dans la benzine, de même que la solution dans l'éther, laisse parfois se déposer des cristaux et parfois se gélatinise ; cette solution gélatinisée peut généralement recristalliser par addition de dissolvants, par élévation de la température, etc.)

Les résultats des déterminations de points de fusion que j'ai exécutées diffèrent notablement de ceux qui sont indiqués dans les ouvrages de chimie. Le Manuel (*Handbuch*) de Beilstein indique, par exemple, pour le point de fusion de la quinine anhydre, 177°. Or, comme je l'ai indiqué p. 44, tous les échantillons dont je me suis servi avaient été desséchés au-dessus de l'acide sulfurique, puis par chauffage à 115°, prolongé pendant plusieurs heures ; c'est donc de quinine anhydre que je me suis servi dans toutes mes expériences. D'après ces discordances, il paraît fort désirable que les investigateurs desquels proviennent les indications que je viens de signaler vérifient, en opérant d'après des méthodes exemptes d'objections, et en se servant de thermomètres *vérifiés*, suffisamment exacts, les anciennes indications relatives aux points de fusion des diverses espèces de quinine cristallisée et de quinine obtenue anhydre par divers moyens.

Voici, d'après ce qui précède, les valeurs du pouvoir rotatoire spécifique de la quinine, obtenues à l'aide de la formule :

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} :$$

Pour la quinine provenant de bisulfate cristallisé deux fois. . { 165°,15 / 163°,97
Pour la quinine provenant de l'hérapathite . . . . 163°,82
Pour la quinine provenant du sulfate de Hesse . . . . 164°,58

D'après les détails que j'ai donnés sur l'exécution des expériences, on voit immédiatement que ces valeurs ne diffèrent que dans les limites des erreurs d'expérimentation. On ne

(1) Ce serait donc 172° 8 d'après le thermomètre normal de l'Institut de physique technique de Charlottenbourg.

serait donc pas autorisé à conclure, d'après les résultats des expériences de polarisation, que l'une ou l'autre des quinines essayées avait été préparée différemment, avait une origine différente, une constitution différente, bref à conclure qu'elle était impure. Les résultats de tous les autres essais montrent également que, dans toutes les quinines ayant servi à ces expériences, on n'a pu découvrir aucune trace d'impureté. Cette concordance de constitution des échantillons de quinine essayée, des provenances les plus diverses, garantit en fait la pureté de la quinine en question.

Pour le but véritable auquel nous visons dans ce travail, il nous paraît légitime de prendre la moyenne des expériences précédemment citées, sans avoir égard aux faibles variations de température, et de dire par conséquent :

Pour la quinine pure (1) on a en moyenne $[\alpha]$ D = — 164°,4, entre 16°,8 et 17°,4, (en moyenne 17°,1) pourvu que p = de 0,7 à 2,3 (en moyenne 1,3853) dans le mélange de chloroforme et d'alcool.

2°) *Hydroquinine.* — M. O. Hesse avait eu l'obligeance de me fournir du sulfate pur; j'ai précipité ce sulfate par le carbonate de soude, j'ai lavé, j'ai desséché. Dans les trois expériences, le point de fusion de l'hydroquinine ainsi préparée a été de 171°, de 171°,2, de 171°; par conséquent, de 171°,1 (corrigé) en moyenne (2).

En déterminant le pouvoir rotatoire spécifique, j'ai trouvé :

α = — 7°,40',95 à 17° centigrades 8. (Moyenne de 10 observations; erreur vraisemblable du résultat 2',0).

$$d = 1,2542 \text{ à } 17^\circ \text{ centigrades } 8$$
$$p = 1,90144$$
$$c = 2,49142$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\alpha}{L.c} = -160^\circ,10'$$
$$[\ ]\,D = \frac{10^4\alpha}{L.p.c} = -160^\circ,21'$$

3°) *Cinchonidine.* — J'ai pris, comme matière brute, pour la préparation de la cinchonidine pure, 50 grammes de *cinchonidinum sulfuricum purissimum* de la fabrique de quinine, B. S., et 50 grammes de *cinchonidinum purum* de la fabrique de quinine, A.

Il m'a paru que le meilleur procédé pour préparer la cinchonidine pure consistait à la séparer à l'état de tétrasulfate, comme l'indique Schäfer. J'ai dissous dans 135 grammes d'alcool absolu 15 grammes de la marchandise commerciale nommée en second lieu ; j'ai ajouté à la solution filtrée 45 grammes d'acide sulfurique à 50 pour 100 ; j'ai laissé reposer le tout pendant vingt-quatre heures, à la température de la chambre ; puis j'ai aspiré la liqueur-mère au moyen d'une pompe aspirante, j'ai lavé les cristaux avec un peu d'alcool absolu et je les ai desséchés à l'air. Le poids du tétrasulfate sec était alors de 12 gr. 5 (3). J'ai fait évaporer avec précaution l'alcool des liqueurs-mères et j'ai

---

(1) Il semble que cette valeur n'a pas encore été déterminée pour la quinine anhydre; du moins je n'ai pas trouvé de détermination de ce genre dans les publications à ma disposition.

(2) Il était donc de 172° centigrades 3, d'après le thermomètre normal de l'établissement de Rottenbourg. Hesse (*Annalen der Chemie*, t. 241, p. 259) indique, pour point de fusion non corrigé, 168°; Kerner et Weller (*Archiv. der Pharmacie*, t. 225, p. 123) ont trouvé de 167 à 168° centigrades; je n'ai pas trouvé d'indications relatives au pouvoir rotatoire des solutions d'hydroquinine dans le mélange d'alcool et de chloroforme de Hesse.

(3) D'après Schäfer, ce sel possède la formule $C^{19}H^{22}N^2O, 2\,H^2SO^4 + 2\,H^2O$; la quantité de ce sel multipliée par 0,559 devait donc donner la cinchonidine qui y était contenue. Par conséquent, 12 gr. 5 de tétrasulfate correspondent à 6 gr. 99 de *Cinchonidinum purum* = 46,6 pour 100 de l'alcaloïde commercial employé.

Ce résultat, intéressant à coup sûr, permettra d'apprécier à leur juste valeur la pureté des combinaisons chimiques commerciales et la confiance qu'elles méritent. Relativement à la formule du tétrasulfate, je ferai encore observer que Hesse avait décrit ce sel vingt ans auparavant (*Liebig's Annalen*, t. 135) et en avait indiqué la composition (voir aussi *Liebig's Annalen*, t. 182, p. 138).

ajouté de l'eau, puis j'ai précipité, au moyen du carbonate de sodium, les alcaloïdes contenus dans les liqueurs-mères ; le poids des alcaloïdes desséchés à 100° était de 6 grammes. J'ai précipité au moyen du carbonate de sodium, les 12 gr. 5 de tétrasulfate obtenus plus haut, lesquels étaient en solution aqueuse, et j'ai desséché l'alcaloïde séparé ; son poids était de 6 gr. 7.

Avec ces 6 gr. 7, j'ai répété l'essai consistant à produire du tétrasulfate. J'ai obtenu ainsi 10 gr. 2 de tétrasulfate desséché à l'air (1) (duquel j'ai retiré 5 gr. 5 de cinchonidine pure desséchée à 65°) et 1 gr. 5 d'alcaloïdes desséchés à l'air, provenant des liqueurs mères. 35 grammes de la même substance brute ont donné 28 grammes de tétrasulfate (2) Au moyen des liqueurs mères, j'ai obtenu 23 grammes du mélange d'alcaloïdes desséchées à l'air. J'ai retiré du tétrasulfate 18 gr. 5 de cinchonidine desséché à l'air ; celle-ci, de son côté, m'a permis d'obtenir 23 gr. 2 (3) de tétrasulfate, et au moyen des liqueurs mères de ce dernier, 2 gr. 4 d'alcaloïde desséché à l'air. Ce tétrasulfate a donné 13 gr. 2 de cinchonidine desséchée à 65°. (En faisant recristalliser dans l'alcool absolu, j'ai obtenu, au moyen de cette quantité, 7 gr. 8 de première cristallisation et 1 gr. 5 de seconde cristallisation de cinchonidine pure).

J'ai dissous dans l'eau le *Cinchonidinum sulfuricum purissimum* de la fabrique de quinine B. S. Après divers autres essais préliminaires, j'ai précipité la solution par la lessive de soude, j'ai lavé et desséché l'alcaloïde séparé. 35 grammes de la cinchonidine brute ainsi obtenue ont donné 51 grammes de tétrasulfate (4) et 2 gr. 5 d'alcaloïde provenant des liqueurs mères de ce dernier. Le tétrasulfate a fourni 31 gr. 3 de cinchonidine qui, de son côté, a redonné 42 gr. 6 de tétrasulfate (5) et 2 grammes d'alcaloïde provenant des lessives mères. 35 grammes de ce tétrasulfate (6) ont fourni 20 gr. 5 de *Cinchonidinum purum*, précipité et desséché.

J'ai purifié la cinchonidine précipitée et desséchée en la faisant cristalliser dans l'alcool absolu, et ensuite j'en ai fait cristalliser une partie dans l'éther. Voici les valeurs que j'ai obtenues en essayant l'échantillon de cinchonidine ainsi obtenu, ainsi qu'un échantillon (7) que O. Hesse avait eu l'obligeance de me céder.

Dans trois expériences, le point de fusion de la cinchonidine, précipitée de tétrasulfate séparé une fois, et non soumise à une nouvelle cristallisation, a été de 207°, puis 207°,5, puis 207°,2 (brunissement lors de la fusion) ; en moyenne donc il a été de 207°,2 (corrigé). Dans trois expériences, la cinchonidine purifiée par deux précipitations à l'état de tétrasulfate et par cristallisation dans l'alcool, a fondu à 204°,5, à 205°, à 205°, en moyenne donc à 204°,8. Après la cristallisation de cette cinchonidine dans l'éther, le

---

(1) Ce résultat correspond à 5 gr. 7 de *Cinchonidinum purum* = 85 pour 100 de l'alcaloïde employé, après purification.

(2) Ce résultat correspond à 15 gr. 65 de *Cinchonidinum purum* = 44.7 pour 100 de l'alcaloïde commercial employé ; c'est donc un peu moins que dans l'essai précédent, qui avait été exécuté avec des quantités notablement petites. Ces essais ont été faits avec soin, mais il va de soi qu'ils n'ont pas la prétention d'être aussi exacts qu'un dosage *analytique*.

(3) Ce résultat correspond à 13 grammes de *Cinchonidinum purum*. Le tétrasulfate de la première précipitation correspondait à 15 gr. 65 de *Cinchonidinum purum* ; j'ai donc récupéré maintenant 83 pour 100. (Il ne semble pas légitime de faire entrer en ligne de compte les nombres donnés plus haut pour les alcaloïdes desséchés à l'air, attendu que la teneur en eau n'a pas été déterminée.)

(4) Cette quantité correspond à 28 gr. 51 de *Cinchonidinum purum* = 81.2 pour 108 de la quantité employée. En comparant avec la marchandise commerciale essayée auparavant, on constate donc une différence surprenante dans la pureté des deux corps.

(5) Cette quantité correspond à 23 gr. 81 de *Cinchonidinum purum*. Le tétrasulfate du premier précipité correspondait à 28 gr. 51 de *Cinchonidinum purum* ; on a donc récupéré maintenant 83.5 pour 100.

(6) Cette quantité correspond à 19 gr. 57 de *Cinchonidinum purum*.

(7) Ainsi que je l'apprends après coup, cet échantillon avait été préparé également au moyen de tétrasulfate. Il est donc possible que tous les échantillons de cinchonidine essayés contiennent la même impureté : ce serait surtout de l'homocinchonidine. Des expériences projetées d'autre part permettent d'espérer l'élucidation de ce sujet.

point de fusion s'est élevé à 205°,5, à 206°, à 205°, en moyenne donc à 205°,5. La cinchonidine pure cristallisée de Hesse a fondu à 204°,5, à 205°, à 205°,2, en moyenne donc à 204°,9. Dans toutes les expériences un léger brunissement de l'échantillon a un peu nui à l'exactitude de la lecture.

On voit que les températures de fusion des trois cinchonidines *cristallisées* concordent dans les limites des erreurs d'expérience, de telle sorte que l'on serait autorisé à prendre, comme température de fusion de la cinchonidine pure, la moyenne des neuf expériences en question faites avec les trois différentes cinchonidines, soit 205°1 (corrigé) (1). Le point de fusion de la cinchonidine provenant du tétrasulfate séparé une fois suffit à montrer que cette cinchonidine n'est pas encore complètement pure.

Voici ce que j'ai trouvé en déterminant le pouvoir rotatoire spécifique. La cinchonidine obtenue au moyen de tétrasulfate séparé une fois a donné après cristallisation dans l'alcool :

$\alpha = -6°,24'2$ à 17° centigrades 2. (Moyenne de 10 observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm 2',1$.)

$$d = 1,2492 \text{ à } 17° \text{ centigrades } 2.$$
$$p = 2.1217$$
$$c = 2,6597$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\alpha}{L.c} = -109°\,26'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\alpha}{L.p.d} = -110°\,2'$$

La cinchonidine préparée au moyen de tétrasulfate cristallisé deux fois a donné, après cristallisation dans l'alcool absolu :

$\alpha = -6°,20'65$ à 18° centigrades 2. (Moyenne de 10 observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm 1',6$).

$$d = 1,2515 \text{ à } 18° \text{ centigrades } 2.$$
$$p = 2,1160$$
$$c = 2,6596$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\alpha}{L.c} = -108°\,26'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\alpha}{L.p.d} = -108°\,54'$$

La même préparation, mais cristallisée encore une fois dans l'éther, a donné :

$\alpha = -6°,20'35$ à 18° centigrades 4. (Moyenne de 10 observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm 2'3$).

$$d = 1,2513 \text{ à } 18° \text{ centigrades } 4.$$
$$p = 2,11931$$
$$c = 2,66412$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\alpha}{L.c} = -108°\,9'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\alpha}{L.p.d} = -108°\,39'$$

Le produit que Hesse désigne par le nom de *Cinchonidinum purum* a donné :

a) $\alpha = -6°,14',25$ à 17° cent. 4. (Moyenne de 10 expériences; erreur vraisemblable du résultat $\pm 2',4$).

---

(1) Ce serait donc 207°,2, d'après le thermomètre normal de l'établissement de Rottenbourg. Beilstein indique 200 à 201° (Claus, Hesse) et 210°,6 (corrigé; Skraup, Vortmann). Voir la note page 44.

$$d = 1{,}2528 \text{ à } 17^\circ \text{ centigrades } 4.$$
$$p = 2{,}1184$$
$$c = 2{,}6642$$
$$[\;] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -106^\circ 25' (1)$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.c} = -106^\circ 50'$$

b) $\alpha = -3^\circ,8',15$ à 17°, cent. 2. (Moyenne de 10 expériences; erreur vraisemblable du résultat $\pm 2',4$).

$$d = 1{,}2548 \text{ à } 17^\circ \text{ centigrades } 2$$
$$p = 1{,}0579$$
$$c = 1{,}3291$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -107^\circ 2'$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.c} = -107^\circ 22'$$

Les nombres trouvés pour le pouvoir rotatoire des cinchonidines de diverses provenances et plus ou moins purifiées (de celles du moins qui ont été préparées au moyen de tétrasulfate précipité deux fois), concordent parfaitement dans les limites des erreurs d'observation; seule la cinchonidine préparée au moyen de tétrasulfate précipité une fois présente un écart, très faible, il est vrai. Ce résultat montre que la cinchonidine obtenue au moyen de trétrasulfate séparé une fois, est presque pure (2). La concordance des résultats, tant pour le point de fusion que pour le pouvoir rotatoire spécifique prouve, en outre, que j'avais entre les mains une combinaison homogène de la cinchonidine *pure*.

J'ai trouvé pour le pouvoir rotatoire de celle-ci d'après la formule $[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d}$:

($p = 2{,}1160$) — $108^\circ,30$ à $18^\circ,2$
($p = 2{,}1193$) — $108^\circ,65$ à $18^\circ,4$
($p = 2{,}1184$) — $106^\circ,83$ à $17^\circ,4$
($p = 1{,}0579$) — $107^\circ,37$ à $17^\circ,2$

---

(1) Dès le début des essais de polarisation, j'ai fait quelques déterminations dans lesquelles je n'ai pas pesé le contenu du petit matras plein, de sorte que je n'ai pas pu déterminer la valeur $[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.\,p.\,d}$. Ce qui est intéressant, à titre d'observation immédiate de l'influence qu'exercent sur le résultat les erreurs d'expérimentation pour un seul et même corps, c'est que j'ai trouvé de cette manière, pour la cinchonidine en question :

$\alpha = -6^\circ,20',5$ à $15^\circ 6$ centigrades (moyenne de 10 observations).
$c = 2{,}6658$.
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.\,c} = -108^\circ 8'.$$

Je n'ai pas cité cette valeur plus haut, car je n'ai pris pour termes de comparaison que les valeurs obtenues d'après la formule $\frac{10^4 \alpha}{L.\,p.\,d}$.

(2) Des expériences de préparation communiquées plus haut, il résulte qu'en transformant à plusieurs reprises en tétrasulfate à la température de la chambre cette cinchonidine presque pure, je n'ai récupéré que 85 pour 100, 83 pour 100, 83.5 pour 100; en moyenne donc et en nombre rond, que 84 pour 100, Schäfer n'indique qu'une perte de 5 pour 100; ici, au contraire, j'ai trouvé 16 pour 100. Lorsque, ensuite, j'ai séparé *analytiquement* la cinchonidine, cette constatation m'a déterminé à mettre la solution dans de la glace et à faire cristalliser à 0° environ.

Pour le but de ce travail il suffit de prendre simplement la moyenne de ces nombres. D'après celle-ci on a pour la cinchonidine :

$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L. p. d} = - 107,9$ (1), à une température comprise entre 17°,2 et 18°,4 (en moyenne à 17°,8), pourvu que $p =$ de 1,1 à 2, 1 (en moyenne 1,8527), dans le mélange d'alcool et de chloroforme.

On sait que divers chercheurs ont pris pour de la cinchonidine l'alcaloïde secondaire qui cristallise quand on fait l'essai par préparation de bisulfate, parce que celui-ci se dépose « en ces cristaux solides qui sont caractéristiques de la cinchonidine ». Il m'a donc paru opportun de mesurer, sur la cinchonidine cristallisée dans l'éther, les angles accessibles à l'examen microscopico-goniométrique ; à cet effet, j'ai traité une solution

Fig. 1.



acide de cinchonidine pure par l'ammoniaque et l'éther, comme dans l'essai par le bisulfate. Mais l'examen microscopique des cristaux séparés a suffi pour montrer qu'ils étatent nettement différents de ceux des alcaloïdes secondaires lors de l'essai par le bisulfate. Les lamelles avaient la forme originale que représente la figure ci-contre. Dans les mesures effectuées sur divers cristaux j'ai trouvé :

NUMÉROS.	α	β	γ	δ
1	54°	122° 24′	»	»
2	57° 36′	122° 15′	117° 48′	»
3	58°	122° 18′	113° 51′	»
4	58° 36′ 57° 54′	122° 18′	116°	120° 48′
En moyenne.	57°,2′	122°,3′	115°,9′	120°,8′

J'effectuais les mesures au moyen d'un oculaire de goniomètre, à un grossissement de 40 à 150 ; le limbe était divisé en degrés entiers ; le vernier permettait de lire des dixièmes de degrés. L'exactitude des valeurs obtenues dépend, en première ligne, du développement des arêtes des cristaux. Pour permettre de mieux apprécier les résultats,

1) Hesse a trouvé pour $c = 2$ et pour 15° centigrades $[\alpha] D = - 108°,9$.

j'ai réuni dans le tableau ci-dessous les valeurs calculées et les valeurs trouvées correspondantes :

	Calculé	Trouvé
$\delta = \alpha + (180^\circ - \gamma) =$	121°,3	120°,8
$\gamma = \alpha + (180^\circ - \delta) =$	116°,3	115°,9
$\beta = \gamma + \delta =$	360°	359°
$\beta = (180^\circ - \alpha =$	122°,8	122°,3
$\alpha = \gamma + \delta - 180^\circ =$	56°,7	57°,2

4° *Conquinine* (quinidine). — Comme matière brute j'ai pris 50 grammes de *Chinidinum* (*Conchinidinum purum*) de la fabrique de quinine, B. S., et 50 grammes de *Chinidinum purum* de la fabrique de quinine, A. Pour préparer de la conquinine effectivement pure, j'ai épuisé la marchandise commerciale par de l'éther, j'ai évaporé la solution éthérée, sauf un petit résidu, j'ai décanté le reste de la solution éthérée, de manière à laisser au fond les cristaux séparés, j'ai dissous ces derniers dans l'acide sulfurique étendu, j'ai neutralisé la solution exactement par l'ammoniaque et je l'ai précipitée au moyen du sel de Seignette. J'ai versé le tout sur un filtre, j'ai dilué d'eau la liqueur filtrée et je l'ai précipitée au moyen d'iodure de potassium. J'ai dissous dans de l'eau, à l'aide d'un peu d'acide sulfurique dilué, le précipité d'iodhydrate de conquinine, rassemblé et lavé, et de la solution j'ai précipité la conquinine par l'ammoniaque. J'ai desséché le précipité ainsi obtenu ; je l'ai fait cristalliser d'abord dans de l'alcool, puis dans de l'éther. 50 grammes de la fabrique A ne m'ont fourni que 6 grammes de rendement ; 50 grammes de la fabrique B. S. m'ont donné environ 17 grammes, nouvelle contribution, caractéristique certainement, à la connaissance de la pureté des alcaloïdes commerciaux « purs ».

Pour comparer avec ces combinaisons que j'avais préparées moi-même, j'ai essayé une quinidine chimiquement pure. Voici ce que j'ai trouvé.

Dans trois expériences, la quinidine, recristallisée dans l'alcool seulement, a fondu à 169°,4, à 169°,2, à 170°,2, en moyenne donc à 169°,6 centigrades. Pour cette quinidine j'ai trouvé :

a) $\alpha = +15^\circ,37',9$ à 17° centigrades (moyenne de 10 observations ; erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 1'9).

$$d = 1,2511 \text{ à } 17^\circ \text{ centigrades.}$$
$$p = 2,1278$$
$$c = 2,5640$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,c} = +266^\circ\,43'\ (1)$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,p.\,d} = +266^\circ\,54'$$

b) $\alpha = +15^{\circ\prime},48,25$ à 16°,7 centigrades (moyenne de 10 observations, erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 1'6).

$$d = 1,2509 \text{ à } 16^\circ \text{ cent. } 7.$$
$$p = 2,1260$$
$$c = 2,6647$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,c} = 269^\circ\,35'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.p.\,d} = 270^\circ\,8'$$

(1) Dans une détermination faite au commencement des essais de polarisation, j'ai trouvé :

$\alpha = +15^\circ,40',8$ (moyenne de 10 observations à 16°,4 centigrades).

$c = 2,6683.$

$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,c} = 267^\circ\,7'.$$

c) $\alpha = + 7°,59',95$ à 16°,8 centigrades (moyenne de 10 observations, erreur vraisemblable du résultat ± 0'8).

$$d = 1,2525 \text{ à } 16° \text{ centigrades } 8$$
$$p = 1,0637$$
$$c = 1,3341$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.c} = 272°\,32' \;(1)$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.p.d} = 272°\,51'$$

La quinidine cristallisée dans l'alcool puis dans l'éther a fondu, dans trois expériences, à 171°,2, à 171°,5 et à 171°,4, en moyenne à 171° cent. 3°. J'ai trouvé pour ce produit :

d) $\alpha = + 15°,49'6$ à 17° centigrades 2 (moyenne de 10 observations ; erreur vraisemblable du résultat ± 1'2).

$$d = 1,2499 \text{ à } 17° \text{ centigrades } 2$$
$$p = 2,1291$$
$$c = 2,6684$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.c} = 269°\,35'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.p.d} = 270°\,19'$$

e) $\alpha = + 8°,1'4$ à 17°,1 centigrades (moyenne de 10 observations, erreur vraisemblable du résultat ± 1',2).

$$d = 1,2500 \text{ à } 17° \text{ centigrades } 1$$
$$p = 1,0627$$
$$c = 1,3318$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.c} = 273°49'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.p.d} = 274°\,32'$$

f) $\alpha = + 7°2'6$ à 17° centigrades 6 (moyenne de 10 observations; erreur vraisemblable du résultat ± 1',9).

$$d = 1,2539 \text{ à } 17° \text{ centigrades } 6$$
$$p = 1,9278$$
$$c = 1,1569$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.c} = 276°\,40'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.p.d} = 277°\,17'$$

Le *Chinidium purum* de Hesse a fondu dans trois expériences à 170°,2, à 170°,2, à 170°,0, en moyenne à 170° centigrades 1. Pour ce produit j'ai observé :

g) $\alpha = + 15°51'8$ à 16° centigrades 5 (moyenne de 10 observations; erreur vraisemblable du résultat ± 1,8).

---

(1) Dans une détermination faite au commencement des expériences de polarisation, j'ai trouvé :
$\alpha = + 7°,45',7$ (moyenne de 10 observations à 16°,1 centigrades).
$c = 1,3323$.
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.c} = 264°\,47'.$$

$d = 1{,}2513$ à 16° centigrades 5
$p = 2{,}1218$
$c = 2{,}6596$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L. c} = 271^\circ 7'$$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L. p. d} = 271^\circ 35'$$

h) $\alpha = + 8^\circ 3',75$ à 17° centigrades (moyenne de 10 observations, erreur vraisemblable du résultat ± 1'2).

$d = 1{,}2560$ à 17° centigrades.
$p = 1{,}0781$
$c = 1{,}3556$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L. c} = 270^\circ 21'$$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L. p. d} = 270^\circ 38'$$

i) $\alpha = 8^\circ 5',5$ à 17° centigrades (moyenne de 10 observations ; erreur vraisemblable du résultat 1'7).

$d = 1{,}2493$ à 17° centigrades.
$p = 1{,}0639$
$c = 1{,}3324$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L. c} = 276^\circ 3'$$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L. p. d} = 276^\circ 43'$$

Après avoir cité ces nombres, il faut immédiatement ajouter que l'exécution des expériences *a*, *f*, *h*, n'a pas été simultanée, loin de là. Lorsque, plusieurs semaines après, j'ai calculé les résultats et que j'ai constaté des différences assez grandes pour légitimer des doutes sur l'homognéité des quinidines essayées, j'ai exécuté les essais *b*, *c*, *d*, *e*, *g*, *i*, d'une façon absolument semblable, les uns à côté des autres ou les uns après les autres. Ces résultats, obtenus en dernier lieu concordent entre eux, dans les limites des erreurs d'expérience, à tel point qu'il n'y a plus lieu de douter de la pureté ou de l'homognéité des quinidines employées (1). Vu l'influence considérable que la teneur de la solution essayée exerce, à l'égard de la quinidine, sur la valeur $[\alpha]$ D, on ne peut comparer immédiatement que les résultats des essais *a*, *b*, *d* et *y* ($p = 2, 1$), d'une part, ainsi que des essais *c*, *e*, *i* ($p = 1{,}06$) ; d'autre part, les différences dans les températures d'essai paraissent être sans importance pour le résultat. Par conséquent on a :

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L. p. d} :$$

a)	Conquinine cristallisée dans l'alcool.	266°,9
b)	— —	270°,13
d)	— — et dans l'éther.	270,32
g)	— de Hesse.	271°,58
	De là ($p = 2, 1$), en moyenne.	269°,7

à 16° centigrades 9 (en moyenne) :

(1) Malgré les écarts des expériences citées en premier lieu, écarts dont quelques-uns sont considérables, je n'ai pas cru, étant donné le principe physique général, qu'il me fût permis de les omettre complètement, car, dans tous les documents qu'il m'a été donné de consulter, je n'ai pas trouvé d'indications relatives au pouvoir rotatoire de la conquinine anhydre.

c) Conquinine cristallisée dans l'alcool.		272°,85
e) — —	et dans l'éther.	274°,53
i) — de Hesse.		276°,71
De là ($p = 1,06$) en moyenne (L = 17° centigrades, en moyenne) =		274°,7

Les points de fusion des diverses conquinines présentent entre eux des différences qui dépassent un peu les limites des erreurs d'observation. Les moyennes ont été en effet :

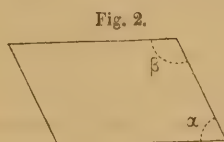
Pour la conquinine cristallisée dans l'alcool.		169°,6
— — —	et dans l'éther. . .	171°,3
— de Hesse.		170°,1
	En moyenne.	170°3 (1)

Heureusement que les alcaloïdes dextrogyres du quinquina ne se trouvent pas au nombre des alcaloïdes les plus importants qui accompagnent la quinine dans le sulfate du commerce ; par suite, l'exactitude avec laquelle le pouvoir rotatoire et le point de fusion de la conquinine pure (ou du moins à peu près pure) ont été déterminés, dans les expériences que j'ai communiquées, pouvait paraître plus que suffisante pour la tâche à exécuter.

La conquinine, après dissolution dans l'éther, a donné des cristaux qui souvent ressemblaient beaucoup à ceux obtenus dans l'essai par formation de bisulfate et par cristallisation. Il m'a donc paru qu'il y avait intérêt à mesurer, dans ce cas également, avec le microgoniomètre, comme pour la cinchonidine, les angles les plus accessibles de ces cristaux.

Sur un cristal bien développé, l'angle α (*fig.* 2), était de 62°51' l'angle β était de 113°42'.

Fig. 2.



5° *Cinchonine.* — Une cinchonine chimiquement pure, que Hesse avait eu l'obligeance de me céder, a fondu dans deux expériences à 253° et à 252° centigrades 5, en moyenne donc à 252° centigrades 8. La cinchonine obtenue au moyen de ce produit, en quantité relativement considérable, par sublimation à 225° centigrades, dans un courant d'hydrogène, a fondu dans trois expériences, à 252°,5, à 252°,5, à 252°,4, en moyenne donc à 252°,5 (2).

Pour la cinchonine de Hesse, j'ai trouvé :

a) $\alpha = + 13,41',4$ à 20° centigrades 2 (moyenne de 10 observations ; erreur vraisemblable du résultat $\pm 1,5°$).

$$d = 1,2497 \text{ à } 20° \text{ centigrades } 2$$
$$p = 2,1230$$
$$c = 2,6646$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.c} = +\,233°\,32'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.p.d} = +\,234°\,33'$$

(1) Ce serait donc, d'après le thermomètre normal de l'Institut de Rottenbourg, 171° cent. 5. Beilstein indique 168° comme étant le point de fusion trouvé par Hesse.

(2) Ce serait donc, d'après le thermomètre normal de l'Institut de Rottenbourg, 255° cent. 4.

b) $\alpha = + 6^{\circ} 59{,}35'$ à 19° centigrades 8 (moyenne de 10 observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm 1{,}8'$).

$$d) = 1{,}2508 \text{ à } 19^{\circ} \text{ centigrades } 8$$
$$p) = 1{,}0609$$
$$c) = 1{,}3320$$
$$[\alpha]\, D = \frac{10^4\, \alpha}{L.\, c} = + 238^{\circ} 33'$$
$$[\alpha]\, D = \frac{10^4\, \alpha}{L.\, p.\, d} = + 239^{\circ} 24'$$

Je passe maintenant aux *méthodes que l'on a proposées pour la séparation des alcaloïdes du quinquina.* J'examinerai d'abord l'essai par formation du tétrasulfate, car c'est à l'aide de ce procédé qu'ont été le mieux examinés les corps séparés dans les essais de quinine proprement dits, et connus sous le nom d'*alcaloïdes secondaires.* Ces derniers, comme on le sait généralement, outre qu'ils retiennent de la quinine, se composent essentiellement de cinchonidine, que l'on dosait au moyen de l'essai au tétrasulfate. Il pouvait rester encore des hydrobases dans les liqueurs-mères provenant du trétrasulfate séparé. Pour déterminer approximativement ces bases, je chassais l'alcool contenu dans les liqueurs-mères, en chauffant très doucement, je diluais la solution aqueuse restante, je l'oxydais au moyen d'une solution de permanganate à 1 pour 100 (1), j'alcalinisais; puis j'agitais, avec de l'éther d'abord, avec du chloroforme ensuite. Je pesais les résidus d'évaporation des solutions ainsi obtenues et je calculais, comme on fait habituellement, les quantités d'hydroquinine correspondantes. Il est vrai que cette hydroquinine est encore fortement impure, ainsi que je l'ai constaté plus tard par des expériences spéciales; néanmoins j'ai cru devoir dans cette circonstance me conformer à l'usage et devoir peser le résidu brut comme s'il était de l'hydroquinine, car dans la méthode par le permanganate il se produit inévitablement des pertes qui de leur côté abaissent le résultat. J'ai fait des expériences sur la pureté de l'hydroquinine ou du moins du mélange d'hydrobases obtenu; je rendrai compte plus loin de ces expériences.

I. — *L'essai par le tétrasulfate.*

Pour exécuter l'essai par le tétrasulfate, je prenais 9 grammes d'alcool absolu et 3 grammes d'acide sulfurique à 50 pour 100, par gramme du mélange d'alcaloïdes j'opérais la dissolution dans un de ces petits verres, dits verres à peser; après 24 heures de repos à 0° centigrades (*glace*), j'aspirais la solution acide à l'aide d'une pompe à air (2), puis je lavais le sel avec un peu d'alcool ajouté goutte à goutte.

Je lavais le sel, je le desséchais à l'air, je le pesais, je le dissolvais dans l'eau, je pré-

---

(1) Jusqu'à ce que la coloration rouge de permanganate restât inaltérée pendant une demi-heure, quand le liquide était abandonné au repos.

(2) Dans ces expériences, ainsi que dans toutes celles où le papier à filtre aurait pu être gênant à cause de sa faculté d'absorption pour les alcaloïdes du quinquina, je me suis servi de filtres en platine, d'une nature spéciale. Ces filtres se composaient d'un petit disque de platine de 7 millimètres de diamètre environ, percé d'un grand nombre de petits trous, comme un crible. Pour mieux retenir le disque pendant la filtration, les entonnoirs appropriés étaient munis d'une gouttière convenablement usée sur les bords. Les entonnoirs et les petits disques filtrants ont été faits, sur mes indications, par la maison Warmbraunn, Quilitz et Ce. Avec un peu de précaution, on peut séparer, au moyen de ces filtres de platine, même des précipités pulvérulents, assez fins. Ils ont rendu d'excellents services comme supports de filtres d'amiante ou de tout petits filtres en papier qui n'avaient besoin que d'adhérer par leurs bords aux parois de l'entonnoir et dont je me suis souvent servi dans ce travail, quand l'emploi du papier était inévitable. Otto N. Witt a récemment décrit des filtres de ce genre (voir la *Zeitschrift für analytische Chemie,* de Fresenius, t. 26, p. 237); toutefois, l'idée n'est pas nouvelle; on voyait déjà des gravures représentant de ces filtres il y a une dizaine d'années, dans le prix courant de Hugershoff, et on trouvait déjà ces petits filtres dans le commerce.

cipitais la solution par le carbonate de soude en excès, je lavais la cinchonidine précipitée, je la desséchais d'abord sur de l'acide sulfurique, puis à 115° centigrades, et je la pesais. La pureté de la cinchonidine ainsi obtenue résulte des résultats obtenus dans la préparation ; néanmoins je l'ai constatée à part pour les conditions des expériences analytiques.

Après avoir, par la méthode du tétrasulfate, dosé de 42 à 66 pour 100 de cinchonidine provenant des alcaloïdes connus sous le nom d'alcaloïdes secondaires, obtenus dans les essais de quinine proprement dits, j'ai dû me poser cette question : Jusqu'à quel point ici l'essai au tétrasulfate a-t-il fourni des résultats exacts, et tout particulièrement la correction qui a été indiquée par Schæfer (et qui est toujours de 5 pour 100 du poids total des alcaloïdes mis en œuvre, ainsi qu'on le voit d'après les indications de ce chimiste), est-elle réellement en rapport avec ce qu'exigent les faits ?

Malheureusement, comme le temps pressait, je n'ai pu faire que trois expériences pour répondre à cette question.

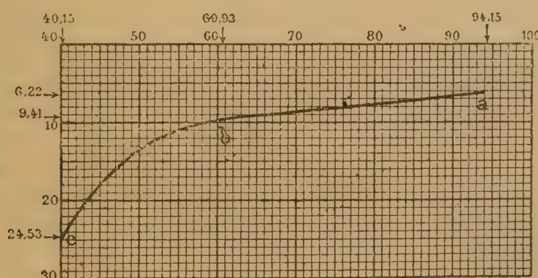
1°) 2 grammes de cinchonidine pure ont donné 3 gr. 387 de tétrasulfate desséché à la température de la chambre (= 1 gr. 8933 de cinchonidine) et 1 gr. 883 de cinchonidine anhydre = 94, 15 pour 100. La perte est donc ici un peu plus grande que ne l'indique Schæfer, puisqu'elle est de 5,85 pour 100 de la quantité totale, soit de 6,22 pour 100 de la cinchonidine séparée et pesée.

2°) 1 gramme de cinchonidine pure et 0 gr. 5 de quinine pure ont donné 1 gr. 678 de tétrasulfate desséché à l'air (0 gr. 938 de cinchonidine) et 0 gr. 9,14 de cinchonidine anhydre = 60,93 pour 100 du mélange d'alcaloïdes mis en œuvre. J'ai employé 66,66 pour 100 de cinchonidine; par conséquent, il faut ajouter, comme correction, 5,73 pour 100 aux 60,93 pour 100 trouvés. Dans cette expérience, il est donc resté en solution 9,41 pour 100 du poids de la cinchonidine séparée.

3°) 1 gramme de cinchonidine pure et 1 gramme de quinine pure ont donné 1 gr. 296 de tétrasulfate desséché à l'air (= 0 gr. 7244 de cinchonidine) et 0 gr. 803 de cinchonidine anhydre = 40,15 pour 100 du mélange d'alcaloïdes mis en œuvre. J'en avais employé 50 pour 100 ; par conséquent, il en est resté 9,85 pour 100 en solution, soit 24,53 pour 100 de la cinchonidine séparée et pesée.

Ces nombres montrent que le montant de la correction proposée par Schæfer pour la cinchonidine restant en solution est trop petit et que les nombres obtenus à l'aide de cette correction, pour des mélanges de 50 à 66 pour 100 de teneur réelle en cinchonidine, seraient notablement trop bas. J'ai donc préféré effectuer cette correction par un procédé graphique, au moyen d'une courbe tracée d'après les résultats des expériences

Fig. 3.



exécutées (1). Les abscisses de cette courbe correspondaient à la teneur en cinchonidine pour 100 trouvée (A), les ordonnées indiquaient combien pour 100 (O) du poids de la cinchonidine séparée restait encore dans la solution sulfurique. Par consé-

(1) Il est vrai que le nombre en est faible ; néanmoins, la correction trouvée chaque fois par procédé graphique est notablement plus exacte que la correction d'après Schæfer.

quent, dans une expérience déterminée, il faut chaque fois ajouter comme correction $\frac{A. O}{100}$ de la quantité de cinchonidine pesée et calculée en tant pour 100 du mélange d'alcaloïdes employé. La figure 3 montre l'allure de la courbe ; la courbe originale était tracée sur du papier divisé en millimètres, et ses dimensions étaient 10 fois plus grandes.

II. — *L'essai par la production du chromate.*

On sait que pour exécuter cet essai d'après les indications de de Vrij (1), on dissout 5 grammes de sulfate de quinine dans 500 grammes d'eau à l'ébullition, on ajoute aussitôt 1 gr. 2 de bichromate de potassium dissous dans un peu d'eau chaude, et après 24 heures de repos (à la température des appartements, on filtre pour séparer le chromate de quinine qui s'est formé. On lave ce dernier avec un peu d'eau chande ; au moyen de lessive de soude, la liqueur filtrée est rendue nettement alcaline pour la phénolphtaléine, et le liquide est évaporé jusqu'à 300 grammes. *Tant que le liquide est encore chaud*, le sulfate de quinine pur ne doit pas donner de dépôt. S'il y a de la cinchonidine, au contraire, la lessive de soude la sépare telle quelle ; puis, après refroidissement complet du liquide, on la rassemble sur un filtre très petit, on la dessèche à 100° centigrades, et on la pèse. En ajoutant à titre de correction, au poids du chromate de quinine desséché (provenant de 2 grammes de sulfate, car c'est la quantité qui convient le mieux) 0 gr. 05 de chromate de quinine par 100 centimètres cubes de lessive mère, on doit trouver la quantité de quinine qui s'était trouvée en solution.

Ces indications présentent plusieurs graves défauts. D'abord la quinine ne se sépare pas complètement à l'état de chromate ; en outre, quand il y a beaucoup de cinchonidine, il se sépare inévitablement beaucoup de cet alcaloïde avec le chromate (2), et en tout cas ce que l'on pèse est de la quinine contenant un alcaloïde accessoire. Comme le chromate d'hydroquinine est environ quatre fois aussi soluble dans l'eau à 15° que le chromate de quinine, on pourrait s'attendre à ce qu'il se séparât en grande partie avec la cinchonidine (3). Enfin Hesse a montré que le chromate de quinine n'est pas anhydre, mais qu'il cristallise avec deux molécules d'eau ; au voisinage de sa température de décomposition, il les reprend très rapidement à l'air.

L'objet des expériences suivantes était de montrer jusqu'à quel point ces objections pouvaient être confirmées par l'expérience ; de faire voir s'il y a inconvénient à appliquer l'essai par formation de chromate à l'analyse du sulfate de quinine commercial ordinaire, toujours assez pur, du reste.

J'ai pesé chaque fois 5 grammes de sulfate de quinine Ph. G. II. Marque R, sur une balance à tarer, indiquant exactement 1 centigramme. Ces 5 grammes correspondaient à 4 gr. 333 de substance sèche (4). Voici ce que j'ai obtenu au moyen de cette quantité :

1°) 0 gr. 4040 d'alcaloïde secondaire, incolore, cristallin (5) = 9,32 pour 100 du sulfate de quinine anhydre. J'ai trouvé que le point de fusion de ces alcaloïdes secon-

---

(1) Voir *Zeitschrift für analytische Chemie*, de Remigius Fresenius, t. 26, p. 659.

(2) La solution aqueuse de chromate de cinchonidine commence à se décomposer à 40° ; il se dépose de la cinchonidine et son bichromate reste en solution. Quand on continue à chauffer la solution, le bichromate se décompose et il se forme un corps brun, résineux (De Vrij.)

(3) En réalité cependant, d'après le résultat des expériences qui seront communiquées plus loin, ce fait ne se produit que très faiblement.

(4) 1 gr. 147 ont perdu, à 115° centigrades..................	13.34 pour 100
Par conséquent, substance sèche..............................	86.66 —
Total...........	100.00 pour 100

(5) J'ai constaté que, pour précipiter les alcaloïdes secondaires, il était bon de chauffer la lessive de chromate avant d'ajouter la lessive de soude, car, dans ce cas, les alcaloïdes secondaires se séparaient en cristaux distincts, tandis qu'autrement ils se montraient sous forme de poudre fine.

daires était de 182°,2, de 188°,5 et de 188°, en moyenne, par conséquent 188° centigrades 2 (corrigé) (1). En outre, j'ai relevé :

α = 3°,35',8 à 16° centigrades 8. Moyenne de 5 observations; erreur vraisemblable du résultat ± 2',1).

$$d = 1,2526 \text{ à } 16° \text{ centigrades } 8$$
$$p = 1,0614$$
$$c = 1,3318$$
$$[\alpha]\, D = \frac{10^4}{L.c} = -122° 45'$$
$$[\alpha]\, D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -122° 58'$$

2°) 0 gr. 310 d'alcaloïde secondaire, incolore, pulvérulent = 7,15 pour 100 du sulfate anhydre de quinine. Point de fusion 190°,5; 190°,8; 191°; en moyenne donc 190°, 8 (2) corrigé.

α = — 3°,53',6 à 17° centigrades. (Moyenne de 10 observations d'un liquide un peu trouble, filtré sur de la ouate de verre; erreur vraisemblable du résultat ± 4',6).

$$d = 1,2526 \text{ à } 17° \text{ centigrades.}$$
$$p = 1,0615$$
$$c = 1,3324$$
$$[\alpha]\, D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -132° 49'$$
$$[\alpha]\, D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -133° 5'$$

3°) 0 gr. 2933 d'alcaloïde secondaire = 6,77 pour 100 de sulfate anhydre de quinine (3).

α = — 3°,45',2 à 18° centigrades. (Moyenne de 5 observations sur un liquide filtré à travers du papier; erreur vraisemblable du résultat ± 1',2.

$$d = 1,2532 \text{ à } 18° \text{ centigrades.}$$
$$p = 1,0624$$
$$c = 1,3359$$
$$[\alpha]\, D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -127° 42$$
$$[\alpha]\, D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -128° 11'$$

Le chromate de quinine séparé (4), desséché à 40° centigrades, pesait 4 gr. 098. Avec 2 molécules d'eau de cristallisation cette quantité correspondrait à :

	3 gr. 3112 de quinine,
j'ai trouvé	0 gr. 2933 d'alcaloïdes secondaires,
Total,	3 gr. 6045 d'alcaloïdes.

---

(1) 182°,5 et 182°, non corrigés; après le lavage à l'éther, 185°; après longue dessiccation; à 185°, à 182°,2 et à 181°,8 (tous points de fusion non corrigés).

(2) 187°,5 et 187° centigrades immédiatement; 186° centigrades après le lavage à l'éther, 186°,8 et 186° centigrades 5 après la dessiccation à 125° (tous ces points de fusion, non corrigés).

(3) Point de fusion : 188 et 190° centigrades immédiatement; après le lavage à l'éther, 191 et 191°,5; après la dessiccation à 125° centigrades, il a été de 188° centigrades 5 et 189° centigrades (tous ces points de fusion non corrigés).

(4) Point de fusion : de 135 à 134° centigrades 5 non corrigé.

Calculée sans eau de cristallisation, la quantité de quinine provenant du chromate monte à . . . . 3 gr. 4669
auxquels il faut ajouter . . . . 0 gr. 2933 d'alcaloïdes secondaires.
ce qui fait en totalité . . . . 3 gr. 7602 d'alcaloïdes.

Mais, calculée en quinine, la quantité d'alcaloïde que contient le sulfate employé correspondrait à 3 gr. 7636.

4°) 5 gr. 0702 de sulfate de quinine = 4 gr. 4025 de sulfate anhydre de quinine (1) = 3 gr. 8240 de quinine ont donné 0 gr. 3264 d'alcaloïde secondaire (2) desséché à 100° centigrades = 7,41 pour 100 du sulfate anhydre. L'alcaloïde secondaire a fondu à 191°,5, à 191°,8, à 191°,2, en moyenne donc à 191°,5 (corrigé) (3).

$\alpha = -3°,37',8$ à 17° centigrades 8. (Moyenne de 5 observations sur un liquide filtré à travers du papier; erreur vraisemblable du résultat ± 1',4).

$d = 1,2524$ à 17° centigrades 8.

$p = 1,0607$

$c = 1,3341$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -123° 40'$$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -124° 2'$$

Le chromate de quinine séparé pesait 4 gr. 1510. Avec 2 molécules d'eau, cette quantité correspondrait à. . . . . 3 gr. 3530 de quinine;
si l'on ajoute . . . . 0 gr. 3264 d'alcaloïdes secondaires,
on obtient. . . . . 3 gr. 6794 totalité des alcaloïdes.

Si l'on admettait qne le chromate fût anhydre, on trouverait par le calcul

3 gr. 5117 de quinine
0 gr. 3264 d'alcaloïde secondaire;

En totalité. . . . 3 gr. 8381

par conséquent plus que ne comporte la teneur en quinine, calculée pour la quantité de sulfate de quinine employée.

5°) 4 gr. 990 de sulfate de quinine = 4 gr. 3378 de sulfate anhydre de quinine = 3 gr. 7678 de quinine ont donné 0 gr. 3282 d'alcaloïde secondaire (en poudre fine desséchée à 100° centigrades) = 7,56 p. 100 du sulfate anhydre. L'alcaloïde secondaire a fondu à 187°,5, à 187°,8, à 188°; en moyenne donc à 187°,8, (corrigé) (4).

---

(1) 1 gr. 0365 à 115° centigrades ont perdu 0 gr. 1355 = 13.071 pour 100.
1 gr. 0782 à 115° — — 0 gr. 1409 = 13.068 —

En moyenne donc : Teneur en eau . . . . 13.07 pour 100.
Substance sèche. . . . . 86.93 —
Total. . . . . 100.00 pour 100.

La quinine, indépendamment de la faible modification produite par certaines circonstances, contient la même quantité d'eau que celle employée pour les précédentes expériences (marque R).

(2) Les alcaloïdes secondaires desséchés à 100° n'ont plus perdu de poids à 125° centigrades ; ils se sont donc montrés anhydres.

(3) 189 et 190° centigrades immédiatement; 189°,9 après le lavage à l'éther, et 189°,4, 188°,5, après la dessiccation à 125° centigrades (tous points de fusion non corrigés).

(4) 185°,6 et 184° immédiatement; 185° après le lavage à l'éther; 183°,8 puis 183°,5 après dessiccation à 125° centigrades (tous ces nombres non corrigés).

$\alpha = -4°,9',1$ à 17° centigrades 4. (Moyenne de 10 observations sur un liquide un peu trouble; erreur vraisemblable du résultat $\pm 5',5$).

$$d = 1,2519 \text{ à } 17° \text{ centigrades } 4.$$
$$p = 1,0615$$
$$c = 1,3324$$
$$[\alpha]D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -141°38'$$
$$[\alpha]D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -142°$$

Le chromate de quinine séparé pesait 4 gr. 0980. Avec 2 molécules d'eau, cette quantité correspondait à . . . . 3 gr. 3112 de quinine.
ce à quoi il faut ajouter. . . . . 0 gr. 3282 d'alcaloïde secondaire,

Total. . . . 3 gr. 6394 d'alcaloïde.

Si l'on admettait que le chromate fût anhydre, on trouverait par le calcul

3 gr. 4669 de quinine
0 gr. 3282 d'alcaloïde secondaire

Ce qui fait en totalité. 3 gr. 7951

par conséquent plus que la teneur en quinine du sulfate de quinine employé, trouvée par le calcul.

Pour les essais suivants (6 et 7) je me suis servi d'un échantillon de sulfate de quinine de la célèbre marque Z (1).

6°) 5 gr. 1110 de sulfate de quinine = 4 gr. 4394 de sulfate de quinine anhydre = 3 gr. 8561 de quinine, ont donné 0 gr. 298 d'alcaloïde secondaire desséché à 100° centigrades = 6,71 pour 100 du sulfate anhydre. L'alcaloïde secondaire a fondu à 190°, à 189°, à 190°, en moyenne donc à 189°,7 (corrigé).

$\alpha = -3°,33',6$ à 18° centigrades 9. (Moyenne de 5 observations sur un liquide filtré travers du papier; erreur vraisemblable du résultat $\pm 0',6$).

$$d = 1,2496 \text{ à } 18° \text{ centigrades } 9.$$
$$p = 1,0649$$
$$c = 1,3340$$
$$[\alpha]D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -122°26'$$
$$[\alpha]D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -122°44'$$

(1) 2 gr. 1501 ont perdu 0 gr. 282 en douze heures de dessiccation à 100°; en quatre autres heures de dessiccation à 115°, la perte est restée la même; par conséquent, 13,116 pour 100.

2 gr. 2280 ont perdu, en douze heures de dessiccation à 100°...	0 gr. 2795
après nouvelle dessiccation, celle-ci à 115° centigrades, ils ont perdu encore	0 gr. 0140
ce qui fait en tout........	0 gr. 2935 = 13.173 pour 100.
La teneur en eau était donc, en moyenne, de........	13.14 pour 100.
La substance sèche était de........	86.86 —
Total........	100.00.

Ces expériences montrent que le sulfate de quinine doit être desséché à 115° centigrades (comme d'autres chimistes l'avaient déjà trouvé) et que les nombres obtenus par dessiccation à 100° centigrades ne sont pas dignes de confiance. Pour confirmer encore cette conclusion, les expériences sur la perte d'eau du sulfate de quinine, dans les essais par l'oxalate auxquels j'ai donné les numéros de 7 à 10, ont été effectuées par dessiccation à 100° et à 115° centigrades. Les résultats de ces expériences concordent avec ceux des expériences que je viens d'exécuter.

Le sulfate de quinine séparé pesait 4 gr. 2433, desséché à 100° centigrades. Avec 2 molécules d'eau, cette quantité correspondrait à. 3 gr. 4286 de quinine,
auxquels il faut ajouter . . . . 0 gr. 2980 d'alcaloïde secondaire.
Total. . . . 3 gr. 7266 d'alcaloïde.

Si l'on admettait que le chromate de quinine fût anhydre, on trouverait par le calcul :

3 gr. 5898 de quinine.
0 gr. 2980 d'alcaloïde secondaire
3 gr. 8878 d'alcaloïde total,

par conséquent, malgré la dessiccation du chromate de quinine opérée à 100° centigrades, bien plus que ne comporte la teneur en quinine du sulfate employé, déterminée par le calcul.

7°) 5 gr. 0120 de sulfate de quinine = 4 gr. 3534 de sulfate de quinine, anhydre = 3 gr. 7810 de quinine ont donné 0 gr. 271 d'alcaloïde secondaire desséché à 100° centigrades = 6,22 pour 100 du sulfate anhydre. L'alcaloïde secondaire a fondu à 188°, à 188°,5, à 188°,8, en moyenne donc à 188°,4 (corrigé).

$\alpha = -3°,45',6$ à 18° centigrades 6. (Moyenne de 5 observations sur un liquide filtré à travers du papier ; erreur vraisemblable du résultat ± 1',6.

$$d = 1,2507 \text{ à } 18° \text{ centigrades } 6.$$
$$p = 1,0630$$
$$c = 1,3322$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.c} = -128°\,17'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.p.d} = -128°\,33'$$

Le chromate de quinine séparé pesait 4 gr. 1845, desséché à 100° centigrades. Avec 2 volumes d'eau, cette quantité correspondrait à . 3 gr. 3811 de quinine,
auxquels il faut ajouter . . . . 0 gr. 2710 d'alcaloïde secondaire,
ce qui fait. . . . . 3 gr. 6521 d'alcaloïde total.

Si l'on admettait que le chromate de quinine fût anhydre, on trouverait par le calcul :

3 gr. 5401 de quinine
0 gr. 2710 d'alcaloïde secondaire
3 gr. 8111 d'alcaloïde total,

par conséquent plus que ce qui correspondrait à la quantité d'alcaloïde contenue dans la quantité de sulfate employée.

J'avais donc trouvé, au moyen de l'essai par le chromate, les alcaloïdes secondaires pour 100 de sulfate anhydre :

a) pour un seul et même sulfate de quinine, marque R ;

b) pour le sulfate de quinine, marque Z.

J'ai ensuite soumis à l'essai par le tétrasulfate les alcaloïdes secondaires, mélangés, de *a*, et j'ai traité, comme je l'ai précédemment décrit, pour déterminer l'hydroquinine, les liqueurs provenant du tétrasulfate séparé. J'ai procédé de même avec les alcaloïdes secondaires de *b*.

LETTRE.	NUMÉRO d'ordre.	ALCALOÏDE secondaire pour 100.	POINT DE FUSION corrigé, en degrés centigrades.	$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L. p. d.}$
a.....	1	9.32	188.2	— 122° 97′
	2	7.15	190.8	— 133° 08′
	3	6.77	—	— 128° 18′
	4	7.41	191.5	— 124° 03′
	5	7.56	187.8	— 142° 00′
En moyenne...		7.64	189.6	— 130° 1′
b.....	6	6.71	189.7	— 122° 73′
	7	6.22	188.4	— 128° 55′
En moyenne...		6.47	189.1	— 125° 60′

a) 1 gr. 083 d'alcaloïde secondaire a donné 1 gr. 2955 de tétrasulfate (calculé 0 gr.7248 de cinchonidine) et 0 gr. 71402 de cinchonidine (pesé). La quantité de cinchonidine pesée est donc de 65,93 pour 100; on trouve que la correction afférente à cette quantité est de $\frac{65,93 \times 8,9}{100} = 5,87$ pour 100. La quantié totale de la cinchonidine contenue dans les alcaloïdes secondaires des expériences *a* est donc de 71,80 pour 100.

(Les liqueurs mères réunies du tétrasulfate séparé dans les essais *a* et *b* ont fourni, en hydroquinine impure, 0 gr. 023 = 1,78 pour 100 des alcaloïdes secondaires.)

Le reste de l'alcaloïde contenu, avec la cinchonidine et l'hydroquinine, dans les alcaloïdes secondaires, devait être de la quinine; c'est ce qui résulte du pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes secondaires. Cette quinine pouvait se trouver mélangée d'une petite quantité d'un alcaloïde encore plus dextrogyre. Eu égard à des erreurs vraisemblables, je crois pouvoir exprimer approximativement, comme il suit, la composition des alcaloïdes secondaires retirés du sulfate de quinine, marque R, au moyen de l'essai par le chromate. Ces alcaloïdes se composent de 72 pour 100 de cinchonidine, 2 pour 100 d'hydroquinine, 26 pour 100 de quinine(1).

Le total des alcaloïdes secondaires séparés était de 7,64 pour 100; ces alcaloïdes renfermaient 71,80 pour 100 de cinchonidine; par conséquent la quantité de cinchonidine pure qui s'était séparée de l'alcaloïde secondaire, dans le sulfate de quinine marque R, était de 5,49 pour 100.

b) 0 gr. 205 d'alcaloïde secondaire ont donné 0 gr. 2110 de tétrasulfate (calculé 0 gr. 1179 de cinchonidine) et 0 gr. 12283 de cinchonidine (pesé) = 59,92 pour 100. Il faut y ajouter, à titre de correction, $\frac{59,92 \times 9,5}{100} = 5,69$, ce qui fait 65,61 pour 100 de cinchonidine.

Ici également, en considérant le pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes secon-

(1) Le pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes secondaires ferait conclure à 31 pour 100 de quinine + hydroquinine, conclusion dont l'exactitude cependant paraît au moins douteuse, vu que les résultats de l'expérience 5 (qui sont la principale cause de l'élévation du pouvoir rotatoire spécifique) paraissent au moins douteux.

daires, on est forcément amené à une conclusion analogue au sujet de leur composition. Par conséquent ici les alcaloïdes secondaires séparés se composeraient approximativement de 66 pour 100 de cinchonidine, 2 pour 100 d'hydroquinine, 32 pour 100 de quinine (1).

La quantité des alcaloïdes secondaires, en *b*, était de 6;47 pour 100 ; dont 65,61 pour 100 étaient de la cinchonidine pure ; par conséquent 4,24 pour 100 du sulfate de quinine anhydre, marque Z, se composaient certainement de cinchonidine.

Comme, des expériences communiquées, on ne peut tirer une appréciation définitive de l'essai par le chromate qu'en comparant les résultats obtenus, avec ceux obtenus pour les mêmes sulfates de quinine par d'autres procédés, il serait pratique aussi de ne tirer les conclusions générales à déduire des résultats précédents, qu'en comparant les divers modes d'essai.

III. — *L'essai par l'oxalate.*

Pour faire l'essai par l'oxalate (2), je dissolvais 5 grammes de sulfate de quinine dans 245 centimètres cubes d'eau (3) ; j'ajoutais au liquide une solution de 1 gr. 25 d'oxalate de potasse dans 5 centimètres cubes d'eau ; j'avais préparé moi-même l'oxalate. J'amenais ensuite le poids du liquide à 256 gr. 25 (4) , je plaçais le matras dans de l'eau à 20° centigrades ; je l'y laissais pendant une heure (5) en agitant fréquemment ; je filtrais sur le filtre de platine (sans papier) décrit plus haut et je chauffais légèrement au bain-marie, 166 cent. cubes 6, de la liqueur filtrée (6), avec dix gouttes de lessive de soude, officinale.

Au bout de douze heures de repos environ, les alcaloïdes secondaires s'étaient rassemblés ; je les lavais avec un peu d'eau, je les desséchais à 100° centigrades et je les pesais. Schäfer recommande de corriger le poids trouvé, en y ajoutant 0 gr. 04 par 100 centimètres cubes de solution précipitante, ce qui fait, dans le cas que je décris, 0 gr. 0666.

Pour exécuter les essais, j'ai employé d'abord les sulfates de quinine que j'avais déjà essayés par le chromate, c'est-à-dire le sulfate marque R et le sulfate marque Z. Les quantités d'alcaloïdes, telles que je les indique se rapportent à la quantité du sulfate anhydre que j'ai employée.

a) Sulfate de quinine marque R.

1) 5 grammes de sulfate de quinine (7) = 4 gr. 333 de sulfate de quinine anhydre = 3 gr. 7636 de quinine ont donné :

---

(1) Le pouvoir rotatoire spécifique ferait conclure à environ 31 pour 100 de quinine + hydroquinine. La concordance avec les nombres trouvés plus haut est très remarquable, vu le pouvoir rotatoire spécifique, déterminé plus tard, des hydrobases brutes.

(2) Voir la *Zeitschrift für analytische Chemie*, de G. Remigius Fresenius, t. 26, p. 626.

(3) Quand il s'agissait d'une teneur en cinchonidine inférieure à 4 pour 100, ainsi que je l'ai constaté plus tard dans l'essai du produit commercial préparé au moyen du bisulfate, je n'employais que 145 centimètres cubes d'eau, selon les prescriptions de Schæfer, et pour le reste des opérations j'agissais en conséquence.

(4) Au moyen d'une balance à tarer, donnant les centigrammes.

(5) En général, il ne suffisait pas de refroidir pendant une demi-heure pour amener à 20° le liquide du matras ; je refroidissais donc pendant une heure, selon le procédé de Hesse ; cela suffisait, du reste, parfaitement dans les conditions observées.

(6) Il a paru utile de chauffer la liqueur filtrée avant de l'additionner de soude ; en opérant ainsi, j'obtenais en gros cristaux les alcaloïdes secondaires ; lorsque, au contraire, j'ajoutais la lessive de soude au précipité froid, le précipité était toujours une poudre fine.

(7) Pesés sur une balance à tarer, donnant bien les centigrammes.

0 gr. 2030 d'alcaloïdes secondaires (1) $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr. 3045 = 7,03 pour 100.
0 gr. 0666 correction,

0 gr. 2696 d'alcaloïde secondaire nombre corrigé qui $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr. 4044 = 9,33 pour 100.

$\alpha = -3^\circ,25'5$ à 10° centigrades 8 (moyenne de 5 observations sur un liquide un peu floconneux; erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 4'3).

$$d = 1{,}2526 \text{ à } 16^\circ \text{ centigrades } 8.$$
$$p = 0{,}93785$$
$$c = 1{,}1769$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,c} = -132^\circ\,17'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,p.\,d} = -132^\circ\,31'$$

2) 5 grammes du même sulfate ont donné :

0 gr. 2110 d'alcaloïde secondaire $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr. 3165 = 7,30 pour 100,
0 gr. 0666 correction,

0 gr. 2776 d'alcaloïde secondaire, nombre corrigé, qui $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr. 4162 = 9,61 pour 100.

Le point de fusion des alcaloïdes secondaires a été, dans trois expériences, de 191°,5, de 191°,8 et 191°,2, en moyenne donc de 191°,5. corrigé (2).

$\alpha = 2^\circ,25',3$ à 16° centigrades 8 (moyenne de 5 observations sur un liquide un peu trouble; erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 3',6).

$$d = 1{,}2552 \text{ à } 16^\circ \text{ centigrades } 8.$$
$$p = 0{,}66267$$
$$c = 0{,}83322$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,c} = -132^\circ\,7'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,p.\,d} = -132^\circ\,20'$$

3) 5 gr. 0559 de sulfate de quinine = 4 gr. 3951 de sulfate anhydre = 3 gr. 8176 ont donné 4 gr. 0817 d'oxalate de quinine desséché à 45° centigrades (point de fusion, 200°,8 et 201° sans correction). Cet oxalate, desséché à 125° centigrades contenait 95,72 pour 100 de substance sèche (3), ce qui correspondait à 3 gr. 9070 d'oxalate de quinine, anhydre, ou à 3 gr. 4307 de quinine.

---

(1) Point de fusion : immédiatement 189°, puis 184°; après le lavage à l'éther, 184°,5; après trois quarts d'heure de dessiccation à 125° centigrades, le point de fusion est devenu 186° centigrades 6, puis 186° centigrades 2; ces deux nombres ne sont pas corrigés.

(2) Point de fusion : immédiatement, 185°, puis 187; après le lavage à l'éther, 185°; après trois quarts d'heure de dessiccation à 125° centigrades, il a été de 184° centigrades 8 et de 184° centigrades 4, tous ces nombres sans correction.

(3) 1 gr. 5805 de l'oxalate à 125° centigrades ont perdu 0 gr. 0677 = 4.28 pour 100. La quinine préparée au moyen de l'oxalate par précipitation de la solution acide au moyen de la soude, par lavage et par dessiccation, a été essayée immédiatement; elle a fondu à 173° et à 174°,2. Après avoir été desséchée encore une fois pendant trois quarts d'heure à 125°, cette même quinine a fondu à 169°,8 et à 170° (sans correction).

0 gr. 1995 d'alcaloïde secondaire (1) $\times \frac{3}{2}$ = 0 g. 29925 = 6,81 pour 100,
0 gr. 0666 correction.

0 gr. 2661 d'alcaloïde secondaire corrigé, $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr. 39916 = 9,08 pour 100.

Si l'on calcule ensemble la quinine et l'alcaloïde secondaire :

On obtient :

3 gr. 7300 (alcaloïdes secondaires non corrigés);
3 gr. 8299 (alcaloïdes secondaires corrigés);
3 gr. 8176 (alcaloïde employé).

Pour l'alcaloïde secondaire :

J'ai trouvé :

$\alpha = -2°,48'$ à 17° centigrades 8 (moyenne de 5 observations sur un liquide filtré à travers du papier; erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 0',7).

$$d = 1{,}2525 \text{ à } 17° \text{ centigrades } 8.$$
$$p = 0{,}80235$$
$$c = 0{,}00935$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.c} = -126°\,5'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.p.d} = -126°\,38'$$

4) 5 gr. 0180 de sulfate de quinine = 4 gr. 3621 de sulfate anhydre = 3 gr. 7889 de quinine ont donné 4 gr. 0267 d'oxalate de quinine desséché à 40° centigrades, lequel, par suite du dosage de l'eau, correspondait à 3 gr. 8552 d'oxalate anhydre, et par conséquent à 3 gr. 3853 de qninine.

0 gr. 2113 d'alcaloïde secondaire (2) $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr. 31695 = 7,27, pour 100,
0 gr. 0666 correction,

0 gr. 2779 d'alcaloïde secondaire, corrigé, lequel $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr. 41685 = 9,56 pour 100.

De là résulte ce qui suit :

On a trouvé :

3 gr. 7023 d'alcaloïde total (alcaloïde secondaire non corrigé);
3 gr. 8022 d'alcaloïde total (alcaloïde secondaire corrigé);

et l'on a calculé :

3 gr. 7889 d'alcaloïde total.

Pour l'alcaloïde secondaire on a trouvé :

$\alpha = -2°,43'$ à 17° centigrades 4 (moyenne de 5 observations sur un liquide filtré à travers du papier; erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 4',4).

---

(1) Point de fusion : immédiatement, 189° et 188°,8; après le lavage à l'éther, 189°,2; après trois quarts d'heure de dessiccation à 125°, le point de fusion était de 186°,6.

(2) Point de fusion : essayé immédiatement, 187°, puis 188°,6; après lavage à l'éther, 189°; après dessiccation à 125°, le point de fusion a été de 187°,5 (tous ces points de fusion sans correction).

$d = 1,2518$ à 17° centigrades 4
$p = 0,84099$
$c = 1,0573$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -116°51'$$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -117°22'$$

b) Sulfate de quinine, marque Z.

5) 5 gr. 0010 de sulfate de quinine = 4 gr. 3439 de sulfate anhydre = 3 gr. 7731 de quinine ont donné :

4,033 d'oxalate de quinine desséché à 100° (1) = 3 gr. 5414 de quinine.
0 gr. 1535 d'acaloïde secondaire, $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr. 23025 = 5,30 pour 100,
0 gr. 0666 correction,

0 gr. 2201 d'alcaloïde secondaire corrigé, $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr. 33015 = 7,60 pour 100.

De là résulte :

On a trouvé :

3 gr. 7717 d'alcaloïde total (alcaloïde secondaire non corrigé);
3 gr. 8716 d'alcaloïde total (alcaloïde secondaire corrigé),

et l'on trouve par le calcul :

3 gr. 7731 d'alcaloïde total, d'après la quantité de sulfate de quinine employé.

Dans 3 expériences l'alcaloïde secondaire a fondu à 186°,5, à 187°, à 187°3, en moyenne donc à 186°,9 (corrigé).

$\alpha = -2°\ 11'9$ à 18° centigrades (moyenne de 5 observations sur un liquide filtré à travers du papier; erreur vraisemblable du résultat $\pm 3',2$).

$d = 1,2488$ à 18° centigrades
$p = 0,61250$
$c = 0,76578$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -130°,29'$$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -130°,38'$$

(1) J'ai desséché l'oxalate de quinine à 100° jusqu'à ce que son poids fût constant, et j'ai constaté qu'alors il était anhydre. A 130°, son poids n'a plus diminué. Cependant cette circonstance seule ne me suffisait pas pour me permettre de confirmer l'assertion des mémoires et des traités, selon laquelle l'oxalate de quinine desséché à 130° est anhydre; c'est pourquoi j'ai opéré une analyse de cet oxalate desséché à 100°. J'en ai dissous dans de l'eau froide, avec un peu d'acide acétique, 5 grammes exactement; j'ai précipité par un excès de carbonate de soude, j'ai lavé; j'ai desséché la quinine d'abord sur l'acide sulfurique; enfin je l'ai desséchée complètement à 115°; elle pesait alors 4 gr. 3965. J'ai acidulé la lessive alcaline par l'acide acétique, j'ai précipité par l'acétate de chaux, j'ai rassemblé l'oxalate de chaux, je l'ai lavé et je l'ai transformé en chaux caustique. Cette dernière pesait 0 gr. 3773 = 0 gr. 606375 de $H^2C^2O^4$.

	Trouvé.	Calculé.	
$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2C^2O^4$.	87.93 pour 100.	87.81	$C^{20}H^{24}N^2O^2$
	12.13 —	12.19	$H^2C^2O^4$
	100.06	100.00	

Ici donc également l'oxalate desseché à 100° était anhydre.

6) 5 gr. 1304 du même sulfate de quinine = 4 gr. 4563 de sel anhydre = 3 gr. 8707 de quinine ont donné :

4 gr. 0775 d'oxalate de quinine desséché à 100° = 3 gr. 5805 de quinine.

0 gr. 1650 d'alcaloïde secondaire $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr. 2475 = 5,55 pour 100,

0 gr. 0666 correction,

0 gr. 2316 d'alcaloïde secondaire corrigé $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr, 5474 = 7,80 pour 100,

De là il résulte :

On a trouvé :

3 gr. 8280 de quininine + alcaloïde secondaire, non corrigé,

3 gr. 9279 de quinine + alcaloïde secondaire, corrigé,

et l'on a calculé :

3 gr. 8707 d'alcaloïde total.

Dans 3 expériences, j'ai trouvé que le point de fusion de l'alcaloïde secondaire se trouvait à 185°,2, à 185°, à 185°,4, en moyenne donc à 185°,2.

$\alpha = -1^\circ 55'3$ à 18° centigrades 8 (moyenne de 5 observations sur un liquide filtré à travers du papier; erreur vraisemblable du résultat $\pm 2',6$).

$$d = 1{,}2511 \text{ à } 18^\circ \text{ centigrades } 8$$
$$p = 0{,}53245$$
$$c = 0{,}66801$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,c} = -130^\circ\,45'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,p.\,d} = -131^\circ\,7'$$

Indépendamment des 2 sulfates de quinine que j'ai déjà cités, j'ai acheté dans une maison de commerce en gros de Berlin, des échantillons de sulfate de quinine provenant immédiatement de quatre fabriques différentes. L'essai de ces quatre sulfates de quinine devait me montrer quelle est la pureté du sulfate que les principales fabriques d'Allemagne livrent au commerce. La quantité d'échantillons qui m'a été fournie ne m'a permis d'exécuter que l'essai par l'oxalate et l'essai par le bisulfate. Les résultats que j'ai obtenus peuvent servir également à apprécier les modes d'essai employés; c'est pourquoi je les donne en appendice aux expériences fondamentales faites avec les deux marques de quinine dont je me suis servi pour tous les autres essais. Comme j'avais commandé deux échantillons de marchandise commerciale *très purs*, je n'ai employé, dans les expériences 7 et 8, que 145 centimètres cubes d'eau, et j'ai opéré, sur cette quantité, comme Schæfer le prescrit pour le sulfate de quinine contenant moins de 4 pour 100 de cinchonidine.

La *correction* de Schæfer pour ces expériences, est donc de 0 gr. 04.

7) *Chininum sulfuricum* B. G.

1 gr. 7326, par dissiccation, à 100° pendant 12 heures, a perdu 0 gr. 1799; à 115°, cette perte s'est élevée à 0 gr. 1846 = 10,65 pour 100 d'eau et 89,35 pour 100 de substance sèche.

5 gr. 030 de sulfate de quinine = 4 gr. 4943 de sel anhydre = 3 gr. 9037 de quinine ont donné 4 gr. 1240 d'oxalate desséché à 100° = 3 gr. 6213 de quinine:

0 gr. 1855 d'alcaloïde secondaire $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr. 27825 = 6,19 pour 100,

0 gr. 0400 correction,

0 gr. 2255 d'alcaloïde secondaire corrigé $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr. 33825 = 7,53 pour 100.

De là résulte,

On a trouvé :

3 gr. 8996 de quinine + alcaloïde secondaire corrigé,

3 gr. 95955 de quinine + alcaloïde secondaire corrigé,

et l'on a trouvé par le calcul :

3 gr. 9037 d'alcaloïde total.

Dans 3 expériences, j'ai trouvé que le point de fusion de l'alcaloïde secondaire était autre à 190°, à 190°2, à 190°,5, ou en moyenne à 190°,2 (corrigé).

$\alpha = -1°48',5$ à 16°,8 (moyenne de 5 observations ; erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 0',4).

$$d = 1{,}2565 \text{ à } 16° \text{ centigrades } 8$$
$$p = 0{,}52944$$
$$c = 0{,}66712$$
$$[\alpha]\, D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = 123°12$$
$$[\alpha]\, D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = 123°33'$$

8) *Chininum sulfuricum* C. Z.

2 gr. 8430, par dessiccation à 100°, pendant 12 heures, ont perdu 0 gr. 1285 ; par une nouvelle dessiccation, celle-ci à 115°, la perte s'est élevée à 0 gr. 1295 = 4,56 pour 100 d'eau et 95,44 pour 100 de substance sèche.

5 gr. 023 de sulfate de quinine = 4 gr. 7940 de sulfate de quinine anhydre = 4 gr. 1641 de quinine ont donné :

4 gr. 468 d'oxalate de quinine desséché = 3 gr. 9234 de quinine ;
0 gr. 1504 d'alcaloïde secondaire $\frac{3}{2}$ = 0 gr. 2256 = 4,71 pour 100,
0 gr. 0400 correction,

0 gr. 1904 d'alcaloïde secondaire corrigé $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr. 2856 = 5,96 pour 100.

De là résulte :

On a trouvé :

4 gr. 1490 de quinine + alcaloïde secondaire non corrigé,
4 gr. 2090 de quinine + alcaloïde secondaire corrigé,

et l'on avait trouvé par le calcul :

4 gr. 1641 d'alcaloïde total.

Dans 3 expériences, le point de fusion de l'alcaloïde secondaire s'est trouvé à 185°,2, à 185°,5, à 185°, en moyenne donc à 185°,2 (corrigé).

$\alpha - 1°\,50',6$ à 17° centigrades 8 (moyenne de 5 observations sur un liquide un peu floconneux ; erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 1',6).

$$d = 1{,}2522 \text{ à } 17° \text{ centigrades } 8$$
$$p = 0{,}53004$$
$$c = 0{,}66622$$
$$[\alpha]\, D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -125°46'$$
$$[\alpha]\, D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -126°14'$$

9) *Chininum sulfuricum* B. S.

1 gr. 0355, par douze heures de dessiccation à 100°, a perdu 0 gr. 1255 ; à 115° la perte s'est élevée à 0 gr. 1275 = 12,31 pour 100 d'eau et 87,69 pour 100 de substance sèche.

5 gr. 102 de sulfate de quinine = 4 gr. 4739 de sulfate anhydre = 3 gr. 8860 de quinine ont donné :

3 gr. 9198 d'oxalate desséché à 100° = 3 gr. 4420 de quinine,
0 gr. 2440 d'alcaloïdes secondaires $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr. 3660 = 8,18 pour 100,
0 gr. 0666 correction,

0 gr. 3106 d'alcaloïdes secondaires, corrigé, $\times \frac{3}{2}$ = 0 gr. 4659 = 10,41 pour 100.

De là résulte ce qui suit :

On a trouvé :

3 gr. 8080 de quinine + alcaloïde secondaire non corrigé,
3 gr. 9079 de quinine + alcaloïde secondaire corrigé,

et l'on a eu par ce calcul 3 gr. 8860 d'alcaloïde totale.

Le point de fusion de l'alcaloïde secondaire dans 3 expériences s'est trouvé à 185°,5, à 185° et 185°,8, en moyenne donc à 185°,4.

$\alpha = -$ 2° 18'1 à 17° centigrades 6 (moyenne de 5 observations sur un liquide un peu trouble; erreur vraisemblable du résultat ± 2'6).

$$d = 1{,}2526 \text{ à } 17^\circ \text{ centigrades } 6$$
$$p = 0{,}66482$$
$$c = 0{,}83609$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,c} = -125^\circ\,8'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,p.\,d} = -125^\circ\,34'$$

10) *Chininum sulfuricum*, J.

1 gr. 7135 par dessiccation à 100° pendant douze heures, a perdu 0 gr. 2235; à 115°, cette perte s'est élevée à 0 gr. 2251 = 13,14 pour 100 d'eau et 86,86 pour 100 de substance sèche.

5 gr. 023 de sulfate de quinine = 4 gr. 3630 de sulfate de quinine, anhydre = 3 gr. 7897 de quinine ont donné :

4 gr. 155 d'oxalate desséché à 100° = 3 gr. 6485 de quinine,
0 gr. 1560 d'alcaloïde secondaire × $\frac{3}{2}$ = 0 gr. 234 = 536 pour 100.
0 gr. 0666 correction,

0 gr. 2226 d'alcaloïde secondaire corrigé × $\frac{3}{2}$ 0 gr. 3339 = 7,65 pour 100,

De là il résulte :

On a trouvé :

3 gr. 8825 de quinine + alcaloïde secondaire non corrigé,
3 gr. 9824 de quinine + alcaloïde secondaire corrigé.

et le calcul indique :

3 gr. 7897 d'alcaloïde total.

Il m'a été impossible de faire d'autres expériences pour élucider ce résultat tout à fait invraisemblable *à priori*.

Pour l'alcaloïde secondaire, dans 3 expériences, le point de fusion s'est trouvé à 186°, à 185°,8, à 186°, en moyenne donc à 185°,9 (corrigé).

$\alpha = -$ 1° 26',7 à 18° centigrades (moyenne de 5 observations sur un liquide un peu trouble; erreur vraisemblable du résultat ± 5',8).

$$d = 1{,}2521 \text{ à } 18^\circ \text{ centigrammes.}$$
$$p = 0{,}52971$$
$$c = 0{,}66593$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,c} = -98^\circ\,38'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,p.\,d} = -99^\circ\,2'$$

Des expériences concernant le mode d'essai par l'oxalate, il résulte tout d'abord que la correction de Schæfer fournit des résultats plus ou moins inexacts, mais en tout cas trop élevés (1). On peut présumer qu'on en trouverait de meilleurs si l'on commençait par construire une courbe sur laquelle on n'aurait qn'à lire les corrections correspon-

(1) Une des raisons pour lesquelles cela est vraisemblable, c'est que Schæfer, dans ses expériences pour déterminer sa correction, a employé des filtres de papier. Dans les expériences que je viens de décrire, au contraire, les solutions d'oxalate n'ont été filtrées qu'à travers des filtres de platine; ceux-ci n'absorbent pas d'alcaloïdes, tandis que les filtres de papier en absorbent et les soustraient ainsi au dosage. Néanmoins, l'influence des filtres de papier est faible; elle n'amène pas, il s'en faut de beaucoup, des erreurs aussi considérables que celles provenant de la correction de Schæfer.

dant aux diverses teneurs en alcaloïde secondaire ; on tracerait cette courbe en procédant comme je l'ai fait pour celle qui concerne l'essai par le tétrasulfate, laquelle à la vérité a été construite d'après un trop petit nombre d'expériences. Quoi qu'il en soit, il doit paraître plus exact actuellement, ou les expériences que j'ai communiquées, de faire rentrer en ligne de compte la teneur en alcaloïde secondaire, telle qu'elle est trouvée, sans la renforcer par la correction douteuse qui a été indiquée. On aurait donc trouvé à l'aide de l'essai de l'oxalate.

DÉSIGNATION de L'ÉCHANTILLON.	NUMÉRO d'ordre.	ALCALOÏDE secondaire pour 100 parties de substance sèche.	POINT DE FUSION corrigé, en degrés centigrades.	$[\alpha]D = \frac{10^4 \alpha}{L.\ p.\ d}$
a) Marque R....	1	7.03	—	— 132° 5′
	2	7.30	191.5	— 132° 3′
	3	6.81	—	— 126° 6′
	4	7.27	—	— 117° 4′
En moyenne.......		7.10	—	— 127° 2′
b) Marque Z....	5	5.30	186.9	— 130° 6′
	6	5.55	185.2	— 131° 1′
En moyenne.......		5.43	186.1	— 130° 9′
BG...........	7	6.19	190.2	— 123° 6′
Z............ (autre échantillon).	8	4.71	185.2	— 126° 2′
BS...........	9	8.18	185.4	— 125° 6′
J.............	10	5.36	185.9	— 99° 0′

D'après la valeur inscrite pour [α] D, la quinine, marque J, qui, du reste, est relativement pure, devait contenir un alcaloïde secondaire dextrogyre, et cet alcaloïde se serait séparé à l'état d'oxalate. Il me serait cependant permis de mettre en doute l'exactitude de cette valeur, trouvée au moyen d'un liquide un peu trouble, d'autant plus que l'essai 10, comme je l'ai fait observer plus haut, paraît manquer à d'autres égards et n'a pu être recommencé. Malheureusement, j'avais trop peu des alcaloïdes secondaires des essais 7 à 10 pour pouvoir en poursuivre l'étude (1).

Je me suis donc borné à étudier les alcaloïdes secondaires de *a* et *b*; à cet effet, j'ai procédé comme je l'ai indiqué pour les alcaloïdes secondaires : les essais par le chromate.

a) Les alcaloïdes secondaires des expériences 1 à 4 pesaient, rassemblés, 0 gr. 592 ; ils ont donné 0 gr. 637 de tétrasulfate (ce qui correspond, comme l'indique le calcul, à 0 gr. 3500 de cinchonidine) et 0 gr. 3646 de cinchonidine = 61,60 pour 100; il faut y ajouter, à titre de correction : $\frac{6160 \times 9,4}{100}$ = 5,79 pour 100 = 67,39 pour 100.

(1) J'ai cependant tenté le dosage des alcaloïdes secondaires de 7. J'ai opéré sur 0 gr. 099 ; cette quantité m'a fourni 0 gr. 0575 de tétrasulfate. Partant de là, je trouve par le calcul 0 gr. 03214 de cinchonidine = 32.46 pour 100, résultat évidemment trop bas ; je crois que, avec moins que 0 gr. 5 d'alcaloïde, on obtient aussi des résultats trop bas, car il est trop difficile alors de se conformer aux indications données, surtout en ce qui concerne la quantité d'acide sulfurique qu'il faudrait ajouter; du reste, quand on opère sur de si petites quantités de matière, la cristallisation est bien plus difficile que quand on opère sur de grandes quantités.

b) Les alcaloïdes secondaires des expériences 5 et 6 pesaient, rassemblés, 0 gr. 202; ils ont donné 0 gr. 167 de tétrasulfate, ce qui correspond, comme l'indique le calcul, à 0 gr. 0933 de cinchonidine; j'ai retiré de ce tétrasulfate 0 gr. 096 de cinchonidine = 46,21 pour 100; il faut ajouter à titre de correction : $\frac{47,52 \times 14,7}{100} = 6,99$ pour 100 = 53,20 pour 100 (1).

Pour doser les hydrobases des alcaloïdes secondaires séparés dans l'essai par l'oxalate, j'ai réuni et oxydé les liqueurs des expériences 1 à 7, séparées des tétrasulfates par filtration. 0 gr. 893 d'alcaloïdes secondaires ont donné 0 gr. 032 d'hydroquinine impure = 3,58 pour 100.

D'après ce qui précède, les alcaloïdes secondaires, séparés des marques R et Z au moyen de l'essai par l'oxalate posséderaient à peu près la composition suivante :

Cinchonidine	*a*) 67 pour 100.	*b*) 54 pour 100.
Hydroquinine.	4 —	4 —
Quinine.	29 —	42 — (2).

IV. — *Essai par le bisulfate.*

Dans quelques expériences préliminaires, j'avais exécuté l'essai par le bisulfate en suivant les règles données par de Vrij et par Schäfer. N'ayant pas été très satisfait des résultats, j'ai ensuite opéré d'après les indications de Hesse (3) et je les ai trouvées parfaites à tous égards.

A l'exemple de Hesse, je dissolvais 5 grammes de quinine à chaud dans 12 centimètres cubes d'acide sulfurique normal, je versais la solution dans un entonnoir fermé par en bas (4), je lavais au moyen de quelques gouttes d'eau de la pissette et je mettais de côté l'entonnoir pour laisser cristalliser le bisulfate. J'ai trouvé qu'en été il était nécessaire de mettre la solution dans la glacière; autrement, le liquide qui se trouvait dans l'entonnoir ne déposait pas de cristaux, même au bout de vingt-quatre heures. Lorsque le bisulfate était cristallisé, j'ouvrais l'entonnoir par en bas; au moyen de la pompe à air, j'aspirais immédiatement la solution dans le cylindre (gradué) où elle devait subir les autres manipulations, je pressais les cristaux et je les lavais avec 3 centimètres cubes d'eau, que je faisais couler goutte à goutte et que j'absorbais ensuite. J'agitais avec 16 centimètres cubes d'éther, dont la densité était comprise entre 0,721 et 0,728 (5), la solution aqueuse ainsi obtenue; j'ajoutais 3 centimètres cubes d'ammoniaque, dont la densité était de 0,960; j'agitais encore une fois et je mettais de côté pour vingt-quatre heures. Ensuite, j'enlevais l'éther au moyen d'une pipette, je rassemblais sur un filtre mes cristaux qui s'étaient déposés et je les lavais avec de l'eau saturée d'éther; je desséchais le filtre entre des feuilles de papier à filtre, je lavais encore une fois les cristaux à l'éther, je les desséchais à 100° (6) et je les pesais.

---

(1) Cette valeur donnée par le dosage est malgré tout inexacte, trop basse, vu la petite quantité de l'alcaloïde secondaire à ma disposition.

(2) Le pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes secondaires permettrait de conclure à environ 34 pour 100 d'alcaloïde secondaire en *a*) et à environ 40 pour 100 de quinine et d'hydroquinine en *b*). Cette dernière valeur serait plus exacte que les nombres indiqués plus haut (42 + 4), car la teneur de *b*) en cinchonidine, telle qu'elle a été déterminée, est, comme je l'ai dit, vraisemblablement trop basse. Par conséquent, *b*) serait vraisemblablement composé de 60 pour 100 de cinchonidine, 4 pour 100 d'hydroquinine et 36 pour 100 de quinine.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, du docteur C. Remigius Fresenius, t. 26, p. 656.

(4) J'ai fait confectionner à cet effet, par la maison Warmbrunn, Quilitz et Ce, des entonnoirs dont la partie tubulaire était très étroite; celle-ci ne se remplissait pas de liquide ou ne se remplissait que tout en haut. Je me proposais d'éviter jusqu'à la moindre perte par l'emploi de ces entonnoirs spéciaux.

(5) C'était de l'éther que j'avais préparé moi-même en rectifiant l'excellent éther officinal; il était donc pour le moins suffisamment pur.

(6) Les cristaux ne contiennent pas d'autre cristallisation, mais ils perdent à 100° une trace d'humidité; cette perte n'augmente qu'à 125°; il se produit alors une décomposition accusée par une coloration jaune ou brune que prennent les cristaux.

a) *Sulfate de quinine marque R.*

5 grammes de sulfate de quinine (1) = 4 gr. 333 ont donné :

1) 0 gr. 1600 d'alcaloïde secondaire ayant pour point de fusion 188°,2, puis 188°, puis 188°,5, en moyenne donc 188°,2.

2) 0 gr. 1615 d'alcaloïde secondaire ayant pour point de fusion 188°, puis 188°,2, puis 188°5, en moyenne donc 188°,2.

J'ai réuni les alcaloïdes secondaires de 1) et de 2) et j'ai cherché leur pouvoir rotatoire spécifique.

J'ai trouvé :

$\alpha = -3°,39',5$ à 17° centigrades 7 (moyenne de cinq observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 1°,7.

$$d = 1,2509 \text{ à } 17° \text{ centigrades } 7.$$
$$p = 1,0634.$$
$$c = 1,3316.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c.} = -126° 6'.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -126° 13'.$$

3) 5 gr. 0115 de sulfate de quinine = 4 gr. 3565 de sulfate anhydre = 3 gr. 7841 de quinine, ont donné 0 gr. 4625 d'alcaloïdes secondaires (2) = 10,61 pour 100.

$\alpha = -4°,4',5$ à 17° centigrades 8 (moyenne de cinq observations sur un liquide filtré à travers du papier; erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 1',1.

$$d = 1,2494 \text{ à } 17° \text{ centigrades } 8.$$
$$p = 1,0615.$$
$$c = 1,3319.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -139° 4'.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -139° 40'.$$

4) 5 gr. 0595 de sulfate de quinine = 4 gr. 3982 de sulfate anhydre = 3 gr. 8203 de quinine, ont donné 0 gr. 3745 d'alcaloïdes secondaires (3) = 8,51 pour 100.

$\alpha = 4°,1',2$ à 18° centigrades 8 (moyenne de cinq observations sur un liquide filtré à travers du papier; erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 1',1.

$$d = 1,2518 \text{ à } 18° \text{ centigrades } 8.$$
$$p = 1,0627.$$
$$c = 1,3341.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -136° 57.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -137° 21.$$

---

(1) Pesé sur une balance à tarer indiquant bien le centigramme. Je cite ici les expériences 1 et 2 : ce n'est que pour le point de fusion et le pouvoir rotatoire des alcaloïdes secondaires; quant à la quantité de ces derniers, elle est inexacte; elle est trop faible, parce qu'il y a eu des pertes dans les deux expériences. Celles-ci ont été exécutées au contraire de toutes les autres, conformément aux indications de Schæfer ou l'essai par le bisulfate.

(2) Point de fusion : 185°,8 et 184°,4; après le lavage à l'éther, 186° ; après dessiccation à 125°, le point de fusion non corrigé est 186°,2 et 185° centigrades.

(3) Point de fusion : 186° et 185°,8 ; après le lavage à l'éther, 186° cent. 2 ; après dessiccation à 125°, le point de fusion non corrigé est 185°,8 et 186° centigrades.

5) 10 grammes de sulfate de quinine = 8 gr. 6930 de sulfate anhydre = 7 gr. 5507 de quinine, ont donné 0 gr. 6216 d'alcaloïdes secondaires (1) = 7,15 pour 100. J'ai recueilli à part la solution éthérée séparée des cristaux (32 centimètres cubes), je l'ai agitée encore avec de l'éther (2) (20 centimètres cubes, puis 50 centimètres cubes), j'ai recueilli avec le moins de perte possible les solutions éthérées; je les ai réunies et évaporées. Le résidu de l'évaporation pesait 3 gr. 0605 (ce qui correspond à 4 gr. 12 de sulfate). Je l'ai retransformé en bisulfate, j'ai rassemblé le bisulfate cristallisé (1 gr. 401, desséché à l'air), et j'ai traité la liqueur par l'ammoniaque et l'éther, ainsi qu'il est prescrit pour l'essai par le bisulfate. Cette liqueur a donné encore 0 gr. 3418 de cristaux d'alcaloïde secondaire (3) = 3,93 pour 100.

La détermination du pouvoir rotatoire spécifique a été opérée à part pour les deux quantités séparées de cet alcaloïde. J'ai trouvé ainsi pour le premier dépôt :

$\alpha = -7°,33',6$ à 19° centigrades (moyenne de cinq observations sur un liquide filtré à travers du papier; erreur vraisemblable du résultat $\pm 2',3$.

$$d = 1,2481 \text{ à } 19° \text{ centigrades.}$$
$$p = 2,1241.$$
$$c = 2,6595.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -129°12'.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -129°37'.$$

(correspondant à environ 62 pour 100 de cinchonidine).

Deuxième dépôt :

$\alpha = -3°,30',1$ à 18° centigrades 5 (moyenne de cinq observations sur un liquide filtré à travers du papier; erreur vraisemblable du résultat $\pm 1',9$.

$$d = 1,2489 \text{ à } 18° \text{ centigrades 5.}$$
$$p = 1,0637.$$
$$c = 1,3318.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -119°31.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -119°48.$$

(correspondant à environ 79 pour 100 de cinchonidine).

Lors de la formation du premier dépôt, près des $\frac{2}{3}$ de la quinine présente avaient cristallisé sous forme de bisulfate; lorsque j'ai recommencé l'essai, il n'y a eu que le tiers environ de l'alcaloïde mis en œuvre qui se soit séparé à l'état de bisulfate; par contre, la seconde récolte d'alcaloïde secondaire cristallisé atteignait presque la moitié de la première. Les nombres indiquent déjà que diverses circonstances influent sur les résultats de l'essai par le bisulfate; on ne peut donc guère espérer qu'il soit possible de trouver un système de correction simple. Quoi qu'il en soit, j'ai fait les expériences suivantes pour reconnaître les avantages et les inconvénients de l'essai par le bisulfate.

---

(1) Point de fusion : 181°,2 et 182°,5; après le lavage à l'éther, 183°,5; après la dessiccation à 125°, il est de 186° et 185°,4 (sans correction).

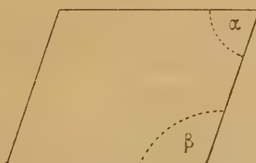
(2) Comme le liquide alcalin n'abandonnait que difficilement son alcaloïde à l'éther, j'ai remplacé celui-ci, dans les expériences suivantes, par le chloroforme, dont le pouvoir dissolvant est bien plus énergique.

(3) Point de fusion : 185°,5 et 182°,3; après le lavage à l'éther, 183°,4; après la dessiccation à 125°, le point de fusion devient 186°,8 et 187°. Dans ces expériences, le point de fusion, séparé les uns après les autres, s'est un peu élevé, ce qui est tout à fait d'accord avec l'élévation de la teneur en cinchonidine accusée par la réaction optique.

Comme les cristaux que donne la solution éthérée dans l'essai par le bisulfate ou par cristallisation ont été primitivement tenus pour de la cinchonidine pure par divers chimistes s'occupant spécialement de la quinine, il m'a paru utile de déterminer exactement la forme de ces cristaux.

Je n'ai pu, en effet, reconnaître à l'œil nu, ni avec un verre grossissant simple, aucune analogie entre ces cristaux et ceux de la cinchonidine pure, séparée de la même manière. Tandis que la cinchonidine cristallise en tables plates, constituant des rhombes obliques, dont les angles (en α) ne sont pas développés, mais tronqués en biais, les alcaloïdes secondaires se sont présentés sous forme de rhomboèdres solides aux angles développés (non tronqués) (en α). Les mesures prises sur divers cristaux (ainsi qu'il est prescrit pour la cinchonidine) ont donné pour les angles.

Fig. 4.



1) $\alpha = 69°,36'$ $\beta = 111°$
2) $\alpha = 71°,5'$ $\beta = 111°$ (cristal un peu excavé).

En moyenne. . . . . $\alpha = 70°,18'$ $\beta = 111°$ (1)

Pour les angles correspondants de la cinchonidine (2), j'ai trouvé $\alpha = 57°,2$ et $\beta = 122°,3$. Il me paraît donc absolument impossible de confondre ces divers cristaux avec d'autres; si néanmoins la confusion a eu lieu, cela prouve combien sont superficielles et peu dignes de confiance maintes indications concernant les alcaloïdes de quinquina, même quand elles sont couvertes par l'autorité d'un « *Chinin-Chemiker* ».

6) 10 grammes de sulfate de quinine = 8 gr. 6930 de sulfate anhydre = 7 gr. 5507 de quinine, ont donné 0 gr. 7803 d'alcaloïde secondaire (3) = 8,98 pour 100.

L'alcaloïde abandonné par la solution éthérée, et parfois agité ensuite avec du chloroforme, paraît 3 gr. 135; il a donné, par transformation en bisulfate, 1 gr. 101 de ce sel desséché à l'air, mais il n'a fourni que quelques cristaux à peine pesables d'alcaloïde secondaire.

$\alpha = 7°,22',5$ à 18° centigrades 6 (moyenne de 10 observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 1',8.

$$d = 1,2501 \text{ à } 18° \text{ centigrades } 6.$$
$$p = 2,1289.$$
$$c = 2,6682.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L . c} = -125°38'.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L . p . d} = -125°58'.$$

7) 20 grammes de sulfate de quinine = 17 gr. 386 de sulfate anhydre = 15 gr. 1015

(1) Ces mesures ont été exécutées aussi pour les essais par le bisulfate 11 et 13, et pour l'essai par cristallisation 6; le résultat concorde partout entre les limites des erreurs vraisemblables. Le résumé des résultats se trouve avec l'essai par cristallisation que j'ai indiqué.

(2) Pour la cinchonidine, j'avais trouvé $\alpha = 63°$ et $\beta = 114°$; ici donc, la confusion aurait pu être excusable à la rigueur, bien que les différences dépassent notablement les erreurs de mesure vraisemblables.

(3) Point de fusion : 183°,4 et 184°,8; après lavage à l'éther, 185°,4 (sans correction).

de quinine, ont donné, au premier essai par le bisulfate, 16 gr. 135 de bisulfate desséché à l'air et 1 gr. 5083 d'alcaloïde secondaire (1) = 8,68 pour 100.

De la solution éthérée, etc., j'ai obtenu 6 gr. 2345 d'alcaloïde qui ont été transformés en bisulfate et ont fourni 2 gr. 262 de cristaux de ce sel; j'ai retiré des liqueurs mères 0 gr. 4845 d'alcaloïde secondaire (2) = 2,79 pour 100.

La liqueur mère éthérée, etc., de cette seconde séparation a donné encore 0 gr. 2987 d'alcaloïde total, lequel a été transformé pour la troisième fois en bisulfate. La quantité de bisulfate cristallisé était de 1 gr. 004. Par une nouvelle précipitation au moyen de l'ammoniaque et de l'éther (3), j'ai séparé de sa liqueur mère 0 gr. 1108 = 0,64 pour 100 des cristaux caractéristiques d'alcaloïde secondaire (4).

L'alcaloïde obtenu en premier lieu a donné :

$\alpha = -7^{\circ},31'.8$ à 18° cent. 8 (moyenne de cinq observations; erreur vraisemblable du résultat ± 2',4).

$$d = 1,2499 \text{ à } 18^{\circ}\text{centigrades } 8.$$
$$p = 2,1259.$$
$$c = 2,6646.$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.c} = -127^{\circ}\,45'.$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,p.\,d} = -128^{\circ}\,5'.$$

L'alcaloïde séparé en second lieu a donné :

$\alpha = -3^{\circ},41',5$ à 18° cent. 6 (moyenne de cinq observations; erreur vraisemblable du résultat ± 0',7).

$$d = 1,2521 \text{ à } 18^{\circ} \text{ centigrades } 6.$$
$$p = 1,0642.$$
$$c = 1,3359.$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.c} = -126^{\circ}26'.$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,p.\,d} = -126^{\circ}56'.$$

L'élévation du point de fusion et la diminution du pouvoir rotatoire indiquent également ici que l'alcaloïde secondaire séparé la deuxième fois est plus pur que celui séparé la première fois; ici encore cependant les différences ne dépassent pas les limites des erreurs d'observation.

Le poids de l'alcaloïde obtenu au moyen des liqueurs éthérées, etc., restant après cette dernière séparation de cristaux, était de 1 gr. 5465 = 2 gr. 082 de sulfate de qui-

---

(1) Point de fusion : 183°,5 et 184°; après lavage à l'éther, 185°,2 et 185°,5; après dessiccation à 125°, le point de fusion a été de 185°,6 et 186 (les uns et les autres sans correction).

(2) Point de fusion : 185°,4 et 185°.4; après lavage à l'éther, 185°,2 (sans correction).

(3) Relativement à la première fois, il a fallu, à la seconde (première répétition), augmenter un peu la quantité d'éther qui était nécessaire pour dissoudre l'alcaloïde séparé par l'ammoniaque; à la troisième fois (seconde répétition), il a fallu l'augmenter considérablement. Dans ces deux cas, j'ai laissé reposer la solution éthérée sur le liquide aqueux, dans le cylindre légèrement couvert de papier à filtre, jusqu'à ce que la solution éthérée fût ramenée, par évaporation, au volume voulu. Si alors il ne s'était pas encore produit de séparation des cristaux caractéristique, j'attendais que la solution éthérée fût assez évaporée pour ne laisser qu'un petit résidu très visqueux, pouvant parfois fournir encore quelques cristaux. J'ai suivi ce dernier procédé aussi pour essayer des sulfates de quinine d'une pureté spéciale, et j'ai reconnu, dans ces essais, qu'on ne pouvait se dispenser d'y recourir.

(4) Point de fusion : de 185°,8 à 186°; après le lavage à l'éther, 185°,5 (sans correction). Dans ces expériences aussi, le point de fusion des cristaux séparés les uns après les autres paraît s'élever (très peu, il est vrai), et cette élévation s'explique, en même temps que les résultats de l'examen optique, par une élévation de la teneur en cinchonidine.

nine. J'ai oxydé la solution sulfurique de cet alcaloïde, au moyen d'une solution de permanganate à 1 pour 100 (il en a fallu 225 centimètres cubes), et j'ai séparé les hydroalcaloïdes par agitation avec un dissolvant convenable. Le résidu d'évaporation de cette solution n'était que de 0 gr. 0155 = 0,66 pour 100.

Les autres dosages des hydroalcaloïdes du sulfate de quinine marque R indiquent en tout cas qu'il en contient bien davantage; il n'y a donc que la plus petite partie des hydroalcaloïdes qui se trouve dans les dernières solutions éthérées; les hydroalcaloïdes doivent donc s'être séparés auparavant.

8) 15 grammes de sulfate de quinine = 13 gr. 0395 de sulfate anhydre = 11 gr. 3261 de quinine, ont donné, la première fois, une séparation de 10 gr. 211 de bisulfate, pesé après dessiccation à l'air, et 0 gr. 9658 d'alcaloïde secondaire (1) = 7,41 pour 100.

J'ai retiré des solutions éthérées, etc., 4 gr. 45 d'alcaloïde qui, transformés en sulfate, ont permis d'obtenir 0 gr. 840 de bisulfate desséché à l'air et 0 gr. 110 d'alcaloïde secondaire = 0,84 pour 100.

J'ai retiré des liqueurs mères de ce dernier 2 gr. 9981 d'alcaloïde secondaire qui ont été dissous dans l'acide sulfurique normal, dilués à 200 centimètres cubes et oxydés par le permanganate (2). La quantité des hydroalcaloïdes séparés ensuite, d'abord par l'éther, puis par le chloroforme, a été de 0 gr. 2302 = 1,77 pour 100. C'est bien plus que dans l'expérience 7; ce n'est cependant pas, il s'en faut de beaucoup, toute la quantité des hydrobases présentes.

A l'examen optique des alcaloïdes secondaires séparés dans la première marche, j'ai trouvé :

$\alpha = -7°,25',5$ à 19° centigrades (moyenne de cinq observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 1',4.

$$d = 1,2476 \text{ à } 19°.$$
$$p = 2,1290.$$
$$c = 2,6664.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -126° 39'.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -127° 3'.$$

nombres qui conconcordent remarquablement avec ceux des premières séparations dans les expériences 6 et 7 exécutées d'une façon absolument semblable.

b) *Sulfate de quinine marque Z.*

9) 5 gr. 0344 de sulfate de quinine = 4 gr. 3729 de sulfate anhydre = 3 gr. 7983 de quinine, ont donné 3 gr. 732 de bisulfate pesé après dessiccation à l'air (3) et 0 gr. 138 d'alcaloïde secondaire = 3,16 pour 100. Dans trois expériences, j'ai trouvé, pour le point de fusion des alcaloïdes secondaires, 183°,8, 183°,8, puis 184°; en moyenne donc 183°,9 (corrigé).

$\alpha = -1°,85',2$ à 19° centigrades 6 (moyenne de cinq observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 0',6.

$$d = 1,2466 \text{ à } 19° \text{ centigrades } 6.$$
$$p = 0,55543.$$
$$c = 0,69663.$$

(1) Point de fusion : de 185° à 185°,2 (sans correction).

(2) En solution aqueuse à 1/40; il a fallu 6 gr. 5 de permanganate de potasse solide.

(3) Grands cristaux. Ceux-ci, après dissolution dans une petite quantité d'eau et recristallisation, ont donné une liqueur-mère d'où l'on a pu séparer des alcaloïdes secondaires en la traitant par l'éther et l'ammoniaque, comme dans l'essai par le bisulfate.

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c.} = -128^\circ 52'.$$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -129^\circ 19'.$$

Des solutions éthérées, etc., j'ai extrait 1 gr. 223 d'alcaloïde qui, après une nouvelle transformation, a donné 0 gr. 921 de bisulfate sec et 0 gr. 0535 d'alcaloïde secondaire = 1,22 pour 100. Les liqueurs-mères de ce dernier alcaloïde secondaire ont donné 0 gr. 331 d'alcaloïde.

10) 5 gr. 032 de sulfate de quinine = 4 gr. 3630 de sulfate anhydre = 3 gr. 7897 de quinine, ont donné 4 gr. 9792 de bisulfate (1) et 0 gr. 195 d'alcaloïde secondaire = 4,47 pour 100.

Ces alcaloïdes secondaires ont fondu, dans trois expériences, à 184°,2, 184°,5, 184°,4; en moyenne donc à 184°,4 (corrigé).

$\alpha = -3^\circ 0',4$ à 18° centigrades 8 (moyenne de cinq observations; erreur vraisemblable du résultat ± 1',8.

$$d = 1,2496 \text{ à } 18^\circ \text{ centigrades } 8.$$
$$p = 0,8533.$$
$$c = 1,0692.$$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -127^\circ 49'.$$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -128^\circ 7'.$$

Des solutions éthérées, etc., j'ai retiré 0 gr. 988 d'alcaloïde, d'où j'ai pu séparer encore du bisulfate et de l'alcaloïde secondaire : 0 gr. 511 du premier et 0 gr. 0485 du second = 1,11 pour 100. Dans les liqueurs-mères de cet alcaloïde secondaire, il y avait encore 0 gr. 511 d'alcaloïde.

11) 10 gr. 053 = 8 gr. 7520 de sulfate de quinine anhydre = 7 gr. 5846 de quinine, ont permis d'obtenir, dans la première série d'opérations, 7 gr. 20 de bisulfate desséché à l'air et 0 gr. 5640 d'alcaloïde secondaire = 6,46 pour 100.

Cet alcaloïde secondaire a fondu, dans trois expériences, à 183°, à 182°,8, à 182°,6, en moyenne donc à 182°,8 (corrigé).

$\alpha = -7^\circ 36',8$ à 19° centigrades (moyenne de cinq observations sur un liquide filtré à travers du papier; erreur vraisemblable du résultat ± 1',0.

$$d = 1,2496 \text{ à } 19^\circ \text{ centigrades.}$$
$$p = 2,1297.$$
$$c = 2,6860.$$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -128^\circ 15'.$$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -130^\circ 2'.$$

Des liqueurs-mères de cet alcaloïde secondaire j'ai retiré 2 gr. 5211 d'alcaloïde, qui, de son côté, a permis de séparer 1 gr. 523 de bisulfate desséché à l'air et 0 gr. 1205 d'alcaloïde secondaire = 1,38 pour 100.

Pour le point de fusion de l'alcaloïde secondaire séparé dans la seconde série d'opérations, j'ai trouvé 185°,8, puis 186°, puis 185°,5; en moyenne donc 185°,8.

---

(1) Petits cristaux qui, essayés comme dans l'expérience 9, se sont montrés tout à fait exempts d'alcaloïdes secondaires.

$\alpha = -1°50',7$ à 19° centigrades 2 (moyenne de cinq observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm 2',1$.

$$d = 1,2476 \text{ à } 19° \text{ centigrades } 2.$$
$$p = 0,53377.$$
$$c = 0,66796.$$
$$[\alpha]D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -125° 35'.$$
$$[\alpha]D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -125° 55'.$$

Le point de fusion et le pouvoir rotatoire spécifique concourent donc à prouver ici également que la teneur en cinchonidine est plus élevée dans les alcaloïdes secondaires provenant de la seconde série d'opérations que dans ceux provenant de la première.

Des liqueurs-mères de la seconde série j'ai retiré encore 0 gr. 8805 d'alcaloïde, qui ont abandonné 0 gr. 431 de bisulfate desséché à l'air, mais n'ont plus fourni d'alcaloïde secondaire.

Enfin j'ai mesuré, sur un très petit cristal double, à arêtes et angles présentant un développement d'une netteté exceptionnelle, les angles (de la figure 56 ci-jointe) $\alpha = 70°48'$ et $\beta = 109°33'$.

Fig. 5.



12) 20 gr. 052 de sulfate de quinine = 17 gr. 4172 de sulfate de quinine anhydre = 15 gr. 1286 de quinine, ont donné, dans la première série d'opérations, 14 gr. 52 de bisulfate desséché à l'air et 1 gr. 1531 d'alcaloïde secondaire = 6,62 pour 100.

Pour le point de fusion de l'alcaloïde secondaire, jai trouvé 185°,4, puis 185°,2, puis 185°,5; en moyenne donc 185°,4 (corrigé).

$\alpha = -7°,34',2$ à 18° centigrades 2 (moyenne de cinq observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm 1',1$.

$$d = 1,2507 \text{ à } 18° \text{ centigrades } 2.$$
$$p = 2,1304.$$
$$c = 2,6683.$$
$$[\alpha]D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -128° 57'.$$
$$[\alpha]D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -129° 8'.$$

Les liqueurs-mères de cet alcaloïde secondaire ont fourni 5 gr. 1961 d'alcaloïde, d'où j'ai retiré 3 gr. 235 de bisulfate desséché à l'air et 0 gr. 2710 d'alcaloïde secondaire = 1,56 pour 100.

L'alcaloïde secondaire obtenu dans la seconde série d'opérations a fondu à 185°,5, puis à 185°,2, puis à 185°,8, en moyenne donc à 185°,5 (corrigé).

$\alpha = -3° 54',3$ à 18°,4 (moyenne de cinq observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm 1',1$.

$$d = 1,2504 \text{ à } 18° \text{ centigrades } 4.$$
$$p = 1,0625.$$
$$c = 1,3322.$$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -133°,13'.$$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -133°,35'.$$

Au cours de ces expériences, l'alcaloïde secondaire obtenu dans la seconde série d'opérations a donc présenté des propriétés qui, si l'on tient compte des erreurs possibles, ne démontrent pas encore indubitablement que cet alcaloïde diffère de celui obtenu dans la première série d'opérations. En tout cas, cette différence, si elle existe, n'est que très faible.

Les liqueurs-mères de l'alcaloïde secondaire obtenu dans la seconde série d'opérations ont donné 1 gr. 759 d'alcaloïde qui, de son côté, a permis de récupérer 0 gr. 587 de bisulfate desséché à l'air et 0 gr. 0350 d'alcaloïde secondaire = 0,20 pour 100; les liqueurs-mères de ce dernier contenaient encore 1 gr. 0365 d'alcaloïdes.

c) *Sulfates de quinine d'autres marques.*

13) *Chininum sulfuricum*, marque B. G., 5 gr. 023 = 4 gr. 4881 de sulfate anhydre = 3 gr. 8984 de quinine, ont fourni 3 gr. 823 de bisulfate et 0 gr. 3606 = 8,03 pour 100 d'alcaloïdes secondaires, dont les liqueurs-mères ont donné encore 0 gr. 906 d'alcaloïde, lequel, de son côté, a permis d'obtenir en outre 0 gr. 421 de bisulfate, mais pas d'autres alcaloïdes secondaires.

Les alcaloïdes secondaires ont fondu à 185°,6, à 185°,2, à 185°,4, en moyenne donc à 185°,4 (corrigé).

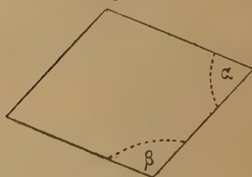
$\alpha = -3°,44',1$ à 17° centigrades 6 (moyenne de cinq observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 1',1).

$d = 1,2527$ à 17° centigrades 6.
$p = 1,0573$.
$c = 1,3299$.

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -127° 40'.$$

$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -128° 11'.$$

Fig. 6.



Finalement, j'ai mesuré encore ici trois cristaux bien développés et j'ai trouvé pour l'angle α :

	70° 21'	70° 21'	72° 12'
Pour l'angle β j'ai trouvé :			
	112°	108° 6	108°
Total.	182° 21'	178° 27'	180° 12' au lieu de 180°).

14) *Chininum sulfuricum* marque C. Z., 4 gr. 002 de sulfate de quinine = 3 gr. 8195 de sulfate anhydre = 3 gr. 3176 de quinine, ont fourni 3 gr. 0523 de bisulfate et 0 gr. 2284 = 5,98 pour 100 d'alcaloïde secondaire, dont les solutions m'ont donné 0 gr. 732 d'alcaloïde. Le dernier a produit encore 0 gr. 452 de bisulfate, mais il n'a pas abandonné d'alcaloïde secondaire.

Les alcaloïdes secondaires ainsi obtenus ont fondu à 185°,8, à 185°,4, à 185°,5, en moyenne donc à 185°,6 (corrigé).

$\alpha = -4°2',7$ à 17° centigrades 2 (moyenne de cinq observations sur un liquide un peu floconneux; erreur vraisemblable du résultat $\pm 2'$).

$$d = 1,2535 \text{ à } 17° \text{ centigrades } 2.$$
$$p = 1,0921.$$
$$c = 1,3729.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.\,c} = -133°54'.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.\,p.\,d} = -134°18'.$$

15) *Chininum sulfuricum*, marque B. S., 5 gr. 102 de sulfate de quinine = 4 gr. 4739 de sulfate anhydre = 3 gr. 8860 de quinine, ont donné 3 gr. 504 de bisulfate et 0gr. 4055 = 9,06 d'alcaloïde.

Pour le point de fusion de ce dernier, j'ai trouvé 183°,5, puis 183,°8, puis 183°,4, en moyenne donc 183°,6 (corrigé).

$\alpha = -3°,45',4$ à 16° centigrades 8 (moyenne de cinq observations sur un liquide un peu floconneux; erreur vraisemblable du résultat $\pm 0',6$.

$$d = 1,2548 \text{ à } 16° \text{ centigrades } 8.$$
$$p = 1,0608.$$
$$c = 1,3341.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.\,c} = -127°,59'.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.\,p.\,d} = -128°,17'.$$

Les solutions des alcaloïdes secondaires m'ont donné encore 1 gr. 127 d'alcaloïde qui, de son côté, a fourni 0 gr. 553 de bisulfate et 0 gr. 546 d'alcaloïde, mais pas d'alcaloïdes secondaires.

16) *Chininum sulfuricum*, marque J., 5 gr. 005 de sulfate de quinine = 4 gr. 3473 de sulfate anhydre = 3 gr. 7761 de quinine, ont donné 3 gr. 692 de bisulfate et 0 gr. 1675 = 3,85 pour 100 d'alcaloïdes secondaires. Le point de fusion de ces derniers était situé à 185°,8, à 185°,2, à 185°,4, en moyenne donc à 185°,5 (corrigé).

$\alpha = -2°47',8$ à 17° centigrades 8 (moyenne de cinq observations sur un liquide un peu floconneux; erreur vraisemblable du résultat $\pm 1',8$.

$$d = 1,2549 \text{ à } 17° \text{ centigrades } 6.$$
$$p = 0,78035.$$
$$c = 0,98263,$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.\,c} = -129°22'.$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.\,p.\,d} = -129°48.$$

Des liqueurs-mères de l'alcaloïde secondaire j'ai retiré encore 1 gr. 1847 qui, à son tour, m'a donné 0 gr. 516 de bisulfate et 0 gr. 607 d'alcaloïde, mais ne m'a plus fourni d'alcaloïde secondaire.

Les nombres les plus importants parmi ceux que j'ai obtenus dans les expériences précédemment décrites, relatives à l'essai par le bisulfate, sont réunis dans le tableau suivant.

ÉCHANTILLONS.	QUANTITÉ DE SULFATE mise en œuvre, en nombre rond de grammes.	NUMÉRO D'ORDRE.	QUANTITÉ D'ALCALOÏDE SECONDAIRE pour 100 de substance sèche. Dépôts successifs pour 100.	Récolte totale pour 100.	POINT DE FUSION en degrés centigrades, corrigé.	$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L. p. d.}$
a) Marque R....	5	1	—	—	188.2	126° 2
	5	2	—	—	182.2	
	5	3	10.61	10.61	—	139° 7
	5	4	8.51	8.51	—	137° 4
	10	5I	7.15	11.08	—	129° 6
		5II	3.93		—	119° 8
	10	6	8.98	8.98	—	126° 0
	20	7I	8.68	9.32	—	128° 1
		7II	0.64		—	126° 9
	15	8I	7.41	8.25	—	127° 1
		8II	0.84		—	—
En moyenne.........			—	9.46	—	— 129° 0
b) Marque Z....	5	9I	3.16	4.48	183.9	129° 3
		9II	1.22			
	5	10I	4.47	5.58	184.4	128° 1
		10II	1.11			
	10	11I	6.46	7.84	182.2	130° 0
		11II	1.38		185.8	125° 9
	20	12I	6.62	8.38	185.4	129° 1
		12II	1.56		185.5	133° 6
		12II	0.20			
En moyenne.........			—	6.57	184.8	— 129° 3
B G...........	5	13	8.03	8.03	185.4	128° 2
C R...........	5	14	5.98	5.98	185.6	134° 3
B S...........	5	15	9.06	9.06	183.6	128° 3
J.............	5	16	3.85	3.85	185.5	129° 8
En moyenne.........			—	6.73	185° 0	— 130° 0

En poursuivant l'essai des alcaloïdes secondaires séparés, j'ai trouvé ce qui suit :

a) Alcaloïde secondaire du sulfate de quinine, marque R :

Les alcaloïdes secondaires réunis des essais 1 et 2 pesaient 0 gr. 235 ; ils ont donné 0 gr. 1975 de tétrasulfate (cinchonidine calculée, 0 gr. 1104) et 0 gr. 1270 de cinchonidine pesée = 54,04 pour 100. Il faut ajouter à titre de correction d'après ce qui a déjà été dit $\frac{54{,}04 \times 11}{100} = 5{,}94$ pour 100 ; la teneur totale en cinchonidine dans ces alcaloïdes secondaires était donc de **59,98 pour 100.**

Les alcaloïdes secondaires réunis des expériences 3 à 8 pesaient 4 gr. 2 ; ils ont donné 4 gr. 1135 de tétrasulfate (2 gr. 994 de cinchonidine, calculés) et 2 gr. 2945 de cinchonidine (1), pesés = 54,63 pour 100. Il faut ajouter à titre de correction $\frac{54{,}63 \times 10{,}7}{100} = 5{,}84$ pour 100. La teneur totale en cinchonidine est donc ici de 60,47 pour 100.

(1) Les essais préliminaires montraient déjà que la cinchonidine extraite de marchandises commerciales assez impures, par le procédé du tétrasulfate, était déjà presque pure ; neanmoins, il m'a paru qu'il y avait

b) Alcaloïdes secondaires du sulfate de quinine, marque Z :

Les alcaloïdes secondaires réunis des expériences 9 à 12 pesaient 2 gr. 1 ; ils ont donné 2 gr. 0105 de trétrasulfate (1 gr. 1239 de cinchonidine, calculé, et 1 gr. 1161 de cinchonidine, pesé) = 53,15 pour 100. Il faut ajouter à titre de correction $\frac{53,15 \times 11,3}{100} = 6,00$ pour 100, ce qui fait en tout 59,15 pour 100 de cinchonidine.

La teneur en cinchonidine est donc ici un peu plus petite que dans les expériences *a*); ce qui est très remarquable et d'accord avec ce résultat, c'est que le pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes secondaires, trouvé par la moyenne de toutes les expériences, est ici un peu plus grand qu'en *a*). La différence pourrait être considérée comme insignifiante dans une seule expérience, car elle se trouverait dans les limites des erreurs, mais elle prend de l'importance ici parce qu'elle est la moyenne de toutes les observations.

A en juger d'après le pouvoir rotatoire spécifique, la composition des alcaloïdes secondaires séparés dans les essais de 13 à 16 serait à peu près la même que celle des alcaloïdes secondaires des expériences 1 à 12. J'ai néanmoins essayé d'en séparer la cinchonidine par le procédé du tétrasulfate et de la pesée. Cependant, tout ce que les résultats obtenus permettent de reconnaître, c'est que, quand on opère sur de trop petites quantités d'alcaloïdes, le procédé du tétrasulfate échoue, car il fournit des nombres plus ou moins au-dessous de la vérité. Voici les nombres à l'appui de cette énonciation.

c) Alcaloïdes secondaires des autres marques .

13) Sulfate de quinine B. G.; 0 gr. 266 d'alcaloïdes secondaires a donné 0 gr. 1925 de tétrasulfate (calculé 0 gr. 1976 de cinchonidine) et 0 gr. 1125 de cinchonidine (pesé) = 42.29 pour 100. Il faut ajouter comme correction $\frac{42.29 \times 20,4}{100} = 8,63$ pour 100, ce qui fait 50,92 pour 100 de cinchonidine et représente environ un moins-rendement de 10 pour 100.

14) Sulfate de quinine C. Z; 0 gr. 190 d'alcaloïdes secondaires ont donné 0 gr. 1574 de tétrasulfate (0 gr. 0880 de cinchonidine, calculé, et 0 gr. 0958 de cinchonidine, pesé) = 50,43 pour 100. Il faut ajouter comme correction $\frac{50,43 \times 12,7}{100} = 6,40$ pour 100, ce qui fait 56,83 pour 100, soit environ 4 pour 100 de moins-rendement.

15) Sulfate de quinine B. S.; 0 gr. 2289 d'alcaloïdes secondaires a donné 0 gr. 2020 de tétrasulfate (0 gr. 1129 de cinchonidine, calculé, et 0 gr. 118

---

lieu de contrôler encore la pureté de cette cinchonidine lorsque la quantité obtenue le permettait, en en déterminant le pouvoir rotatoire. J'ai trouvé ainsi :

$\alpha = -6°25',65$ à 17° centigr. 2 (moyenne de 10 observations; erreur vraisemblable du résultat $\pm 2',1$).

$$d = 1,2298 \text{ à } 17° \text{ centigrades } 2.$$
$$p = 2,1663.$$
$$c = 2,6681.$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,c} = -109°30'.$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4\,\alpha}{L.\,p.\,d} = -109°54'.$$

Pour la cinchonidine pure, la dernière valeur était trouvée = — 107°,9; la cinchonidine séparée ici paraît donc être presque chimiquement pure.

de cinchonidine, pesé) = 51,55 pour 100. Il faut ajouter à titre de correction $\frac{51,55 \times 12,1}{100}$ = 6,24 pour 100, ce qui fait 57,79, approximativement 2 à 3 pour 100 de moins-rendement.

Les liqueurs-mères des dépôts de tétrasulfate fournis par les alcaloïdes secondaires des essais par le bisulfate 3 à 12, ont été oxydées au moyen d'une solution de permanganate de potasse à 1 pour 100, dont il a fallu 200 centimètres cubes, et j'ai obtenu ainsi 0 gr. 399 d'hydroquinine impure. Cette dernière a été dissoute dans un peu d'acide sulfurique et oxydée encore une fois ; il a fallu 50 centimètres cubes de solution de permanganate à 1 pour 100 ; le rendement d'alcaloïde a été de 0 gr. 2665. Cet alcaloïde était d'une couleur foncée et il avait moins bel aspect que celui obtenu après la première oxydation. Par conséquent, 6 gr. 3 d'alcaloïde secondaire avait donné, après une oxydation, 0 gr. 399 = 6,33 pour 100 d'hydroquinine ; après une seconde oxydation, ils en avaient donné 0 gr. 2665 = 4,23 pour 100. Il n'y a naturellement que la valeur 6,33 pour 100 qui puisse servir pour la comparaison avec les nombres antérieurs. L'hydroquinine, obtenue par deux oxydations, est elle-même encore très impure, indépendamment de sa teneur en d'autres hydrobases et surtout en hydrocinchonine dextrogyre. Pour le démontrer, j'ai déterminé le point de fusion et le pouvoir rotatoire de la substance obtenue, à l'état de poudre très fine, par dessiccation, d'abord au-dessus de l'acide sulfurique, puis à 115° (opération assez difficile), et j'ai trouvé :

Point de fusion (corrigé) : 154°2, 154°5, 154°5, en moyenne donc 154°4 (l'hydroquinine pure fond à 171° centigrades 1.

$\alpha = -2°\ 21'6$ à 15° centigrades (moyenne de 10 observations, erreur vraisemblable du résultat $\pm$ 2'6.

$$d = 1{,}2230 \text{ à } 15° \text{ centigrades.}$$
$$p = 0{,}72005$$
$$c = 0{,}88892$$
$$[\alpha]\ D = \frac{10^4\alpha}{L.c} = -120°\ 4'$$
$$[\alpha]\ D = \frac{10^4\alpha}{L.p.d} = -121°\ 48' \ (1)$$

En outre, j'ai oxydé les liqueurs-mères réunies, provenant du tétrasulfate des expériences 13 à 15, ce pourquoi il a fallu 100 centimètres cubes de solution de permanganate à 1 pour 100, et j'ai obtenu ainsi 0 gr. 040 d'hydroalcaloïde. 0 gr. 6849 d'alcaloïde secondaire fourni par des quinines de diverses provenances avaient donc donné 5,84 pour 100 d'hydroquinine, soit 0,5 pour 100 de moins que dans l'essai précédent. On aurait donc le droit d'estimer à 6 pour 100 environ la quantité de cristaux d'alcaloïde secondaire, séparé dans l'essai par le bisulfate.

Par conséquent, la composition moyenne des cristaux d'alcaloïde secondaire, séparés dans l'essai par le bisulfate serait approximativement ce qui suit :

a) Alcaloïde secondaire du sulfate de quinine, marque R :

61 pour 100 cinchonidine,
6 pour 100 hydrobase,
33 pour 100 quinine.

Le pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes secondaires (— 129°) permettrait de conclure à environ 38 pour 100 de quinine + hydroquinine, concordance remarquable.

(1) Hydroquinine pure = 160° 21.

b) Alcaloïde secondaire provenant du sulfate de quinine Z :

59 pour 100 cinchonidine,
6 pour 100 hydrobase,
35 pour 100 quinine.

Le pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes secondaires (— 129°,3′) permettrait de conclure à environ 38 pour 100 de quinine + hydroquinine, ce qui en tout cas concorde encore, dans les limites des erreurs, avec la composition trouvée.

De tous les nombres déterminés, il résulte que les cristaux d'alcaloïde secondaire séparés dans l'essai par le bisulfate varient un peu dans leur composition, malgré leur aspect homogène. Ces variations oscillent dans les étroites limites de quelques unités pour 100 ; elles ne sont pas aussi considérables que dans les autres modes essais, il s'en faut de beaucoup.

V. — *L'essai par cristallisation.*

Pour exécuter l'essai par cristallisation, conformément aux indications de Paul Hesse (1), j'ai dissous 5 grammes de sulfate de quinine dans 150 centimètres cubes d'eau bouillante, j'ai égoutté la liqueur-mère par aspiration, après refroidissement, et je l'ai fait cristalliser dans 130 centimètres cubes d'eau bouillante (2). Lors des essais suivants, numérotés 1 et 2, j'ai fait cristalliser à nouveau, une première fois, dans 120 centimètres cubes d'eau bouillante. Ensuite, pour les essais ultérieurs, j'ai fait recristalliser dans la même quantité d'eau bouillante. Les liqueurs-mères obtenues à la suite des trois premières cristallisations ont ensuite été, pour chaque essai, évaporées ensemble, presque jusqu'à siccité ; le résidu a été dissous dans une quantité d'acide sulfurique étendue, aussi petite que possible ; la solution amenée à 20 centimètres cubes par addition d'eau a été agitée avec 16 centimètres cubes d'éther, et un excès d'ammoniaque ; au bout de 24 heures, j'ai recueilli la masse cristalline séparée. Les autres liqueurs-mères obtenues après les trois premières cristallisations (dans les expériences 3 à 6), ont été évaporées à part, les résidus ont été dissous par quelques gouttes d'acide sulfurique normal ; à la solution, dont le volume était d'environ 8 centimètres cubes, j'ai ajouté de 2 à 3 centimètres cubes d'éther et de l'ammoniaque en excès, j'ai également rassemblé les cristaux séparés au bout de 24 heures et je les ai réunis avec ceux des premières liqueurs-mères. Les cristaux, lavés comme dans l'essai par le bisulfate, ont été desséchés et pesés ; ces cristaux paraissent se distinguer de ceux obtenus dans l'essai par le bisulfate, en ce qu'ils ne contiennent pas d'hydroquinine ou en ce qu'ils en contiennent très peu.

a) Sulfate de quinine, marque R.

1) 5 gr. 0581 de sulfate de quinine = 4 gr. 3970 de sulfate anhydre = 3 gr. 8192 de quinine ont donné 0 gr. 3600 de cristaux d'alcaloïde secondaire = 8,19 pour 100.

Pour le point de fusion des alcaloïdes secondaires, j'ai trouvé 185°,2, puis 185°4, puis 185°,8, en moyenne donc 185°5 (corrigé) (3).

α = — 3° 55′6 à 17° centigrades 6 (moyenne de 5 observations ; erreur vraisemblable des résultats ± 1′7).

---

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, du docteur C. Remigius Fresenius, t. 26, p. 658.

(2) Hesse indique 120 centimètres cubes ; les cristaux obtenus lors de la première cristallisation n'étaient cependant plus en légers flocons, et ils se dissolvaient si difficilement que, dans les expériences qui vont être décrites, il a fallu employer 230 centimètres cubes d'eau.

(3) 184°,8 et 185° immédiatement ; 186°,5 après le lavage à l'éther ; 182° et 181°,5 après la dessiccation à 125° (tous ces nombres sans correction).

$$d = 1{,}2513 \text{ à } 17^\circ \text{ centigrades } 6$$
$$p = 1{,}0605$$
$$c = 1{,}3325$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4 \alpha}{L.\,c} = 133^\circ{,}58'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4 \alpha}{L.\,p.\,d} = 134^\circ{,}30'$$

2) 5 gr. 0415 de sulfate de quinine = 4 gr. 3826 de sulfate anhydre = 3 g. 8129 de quinine ont donné 0 gr. 3900 de cristaux d'alcaloïde secondaire (1) = 8,90 pour 100.

$\alpha = - 3^\circ 17'4$ à 17° centigrades 4 (moyenne de 5 observations; erreur vraisemblable du résultat ± 1'8.

$$d = 1{,}2497 \text{ à } 17^\circ \text{ centigrades } 4$$
$$p = 0{,}9297$$
$$c = 1{,}1657$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4 \alpha}{L.\,c} = -128^\circ\,16'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4 \alpha}{L.\,p.\,d} = -128^\circ\,44'$$

b) Sulfate de quinine marque Z.

Les expériences numérotées 3 et 4 ont été effectuées avec des filtres en platine, ainsi que j'ai opéré du reste, partout où dans ce travail l'absorption des alcaloïdes du quinquina par le papier à filtre pouvait produire des mécomptes. Dans les expériences 5 et 6, au contraire, toutes les filtrations ont été faites à dessein sur d'excellent papier à filtre suédois.

3) 5 gr. 0950 de sulfate de quinine = 4 gr. 4255 de sulfate anhydre = 3 gr. 8440 de quinine, 0 gr. 2824 de cristaux = 5,38 pour 100 d'alcaloïdes secondaires; les liqueurs éthérées, etc., provenant de ces derniers alcaloïdes, ont laissé, comme résidu d'évaporation 0,680 d'alcaloïde.

Les cristaux ont fondu à 189°,2, à 189°,5, à 189°,4; en moyenne donc à 189°,4 (corrigé).

$\alpha = - 3^\circ 40'$ à 18° centigrades 8 (moyenne de 5 observations; erreur vraisemblable du résultat ± 0'9).

$$d = 1{,}2509 \text{ à } 18^\circ \text{ centigrades } 8$$
$$p = 1{,}0640$$
$$c = 1{,}3372$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4 \alpha}{L.\,c} = -124^\circ\,38'$$
$$[\alpha]\,D = \frac{10^4 \alpha}{L.\,p.\,d} = -125^\circ\,13'$$

4) 5 gr. 0765 de sulfate quinine = 4 gr. 4094 de sulfate anhydre = 3 gr. 8300 de quinine ont fourni 0 gr. 2955 de cristaux = 6,70 pour 100 d'alcaloïdes secondaires; les solutions éthérées, etc., de ces derniers ont laissé, comme résidu d'évaporation, 0 gr. 825 d'alcaloïde. Les cristaux ont fondu à 190°5, à 190°2, à 190°,8; en moyenne donc à 190°,5 (corrigé).

(1) Point de fusion : 189°.5, puis 188°,8; après le lavage à l'éther, 189°,8; après la dessiccation à 125°, le point de fusion a été 188°, puis 188°,5 (tous ces nombres sans correction).

$\alpha = -3^\circ 44'$ à 19° centigrades 2 (moyenne de 5 observations, erreur vraisemblable du résultat ± 2'1).

$$d = 1{,}2473 \text{ à } 19^\circ \text{ centigrades } 2$$
$$p = 1{,}0643$$
$$c = 1{,}3320$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -127^\circ 24'$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -127^\circ 29'$$

5) 5 gr. 062 de sulfate de quinine = 4 gr. 3969 de sulfate anhydre = 3 gr. 8191 de quinine ont donné 0 gr. 281 de cristaux = 6,39 pour 100 d'alcaloïdes secondaires; les solutions éthérées, etc., de ces derniers, ont laissé comme résidu d'évaporation 0 gr. 369 d'alcaloïde.

Les cristaux de l'alcaloïde secondaire ont fondu à 189°,8, à 190°,2, à 190°, en moyenne donc à 190° (corrigé).

$\alpha = 3^\circ 46'$ à 18° centigrades 2 (moyenne de 5 observations; erreur vraisemblable du résultat ± 0,9').

$$d = 1{,}2478 \text{ à } 18^\circ \text{ centigrades } 2$$
$$p = 1{,}0653$$
$$c = 1{,}3323$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -128^\circ 30'$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -128^\circ 41'$$

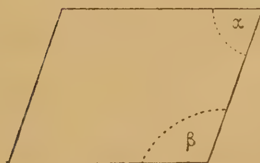
6) 5 gr. 011 de sulfate de quinine = 4 gr. 3526 de sulfate anhydre = 3 gr. 7807 de quinine ont donné 0 gr. 278 de cristaux = 6,39 pour 100 d'alcaloïdes secondaires. Les solutions éthérées, etc., de ces derniers ont laissé par évaporation 0 gr. 437 d'alcaloïde.

Les cristaux de l'alcaloïde secondaire ont fondu à 189°,8, à 190°,2 à 190°, en moyenne donc à 190° (corrigé).

$\alpha = -3^\circ 42'7$ à 18° centigrades 6 (moyenne de 5 observations; erreur vraisemblable du résultat ± 2'1).

$$d = 1{,}2484 \text{ à } 18^\circ \text{ centigrades } 6$$
$$p = 1{,}0629$$
$$c = 1{,}3297$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.c} = -126^\circ 52'$$
$$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d} = -127^\circ 8$$

Fig. 7.



Les cristaux obtenus lors de l'essai par cristallisation ont le même aspect que ceux de l'essai par le bisulfate. J'ai mesuré l'angle α (voir la figure 7) = 70°30,

l'angle $\beta = 111^\circ,15'$. En comparant ces valeurs avec celles précédemment obtenues dans plusieurs essais par le bisulfate, nous avons :

Essai par le bisulfate. . . .	5.	$\alpha = 69^\circ,6$.	$\beta = 111^\circ$
—	5.	$\alpha = 71^\circ,0$.	$\beta = 111^\circ$
—	11.	$\alpha = 70^\circ,8$.	$\beta = 109^\circ,55$
—	13.	$\alpha = 70^\circ,35$. . . .	$\beta = 112^\circ$
—	13.	$\alpha = 70^\circ,55$. . . .	$\beta = 108^\circ,1$
—	13.	$\alpha = 72^\circ,2$.	$\beta = 108^\circ$
Essai par cristallisation.	6.	$\alpha = 70^\circ,5$.	$\beta = 111^\circ,25$
En moyenne.		$\alpha = 70^\circ,7$.	$\beta = 110^\circ,1$.

Ainsi qu'on le voit, ces mesures ont donné des résultats un peu trop élevés : en tout $0^\circ,8$ sur 180°, sans doute à cause de la courbure des arêtes des cristaux (quelque insignifiante qu'elle soit), causée par le grossissement microscopique.

A l'aide de l'essai par cristallisation j'aurais donc trouvé (les alcaloïdes secondaires étant exprimés, comme dans toutes les expériences, en unités pour 100 de sulfate anhydre) : *a*) pour un seul et même sulfate de quinine marque R, *b*) pour le sulfate de quinine marque Z :

PROVENANCES.	NUMÉRO d'ordre.	ALCALOÏDE secondaire pour 100.	POINT DE FUSION en degrés centigrades, corrigé.	$[\alpha] D = \frac{10^4 \alpha}{L. p. d.}$
a)...........	1	8,19	185,5	134° 5
	2	8,90	—	128° 7
En moyenne.....		8,55 (1)	—	— 131° 6
b)..........	3	6,38	189,4	125° 2
	4	6,70	190.5	127° 5
	5	6,39	189,6	128° 7
	6	6,39	190,0	127° 1
En moyenne.....		6,47	189,9	127° 1

(1) Ce nombre est trop bas, parce que dans chacune des deux expériences j'ai commis la faute de ne pas faire recristalliser assez souvent le sulfate de quinine, et je dois le faire remarquer expressément encore une fois.

Les alcaloïdes secondaires réunis des deux expériences avec le sulfate de quinine, marque R, ont été alors soumis à l'essai par le tétrasulfate ; 0 gr. 3635 d'alcaloïde secondaire a donné 0 gr. 3195 de tétrasulfate (calculé, 0 gr. 1786 de cinchonidine) et 0 gr. 175 de cinchonidine = 49,13 pour 100. Il faut ajouter à titre de correction $\frac{49,13 \times 13,5}{100} = 6,63$ pour 100, ce qui fait 57,76 pour 100 de cinchonidine.

Les alcaloïdes secondaires réunis des essais 3 à 6 pesaient 0 gr. 824 ; ils ont donné 0 gr. 8505 de tétrasulfate (0 gr. 4754 de cinchonidine, calculé) et 0 gr. 4808 de cinchonidine (pesé) = 58,35 pour 100. Il faut ajouter, à titre de correction $\frac{58,35 \times 9,7}{100} =$ 5,66 pour 100, ce qui fait 64,01 pour 100 de cinchonidine.

Les liqueurs-mères des deux dépôts de tétrasulfate indiqués plus haut ont donné, après l'oxydation, etc., 0 gr. 015 d'hydrobases impures. 1 gr. 1875 d'alcaloïdes secondaires contiennent donc environ 0 gr. 015 = 1,26 pour 100 d'hydroquinine.

Si l'on prend cette valeur comme base pour chacune des deux quinines, la composition des alcaloïdes secondaires obtenus dans l'essai par cristallisation serait à peu près la suivante :

a) Alcaloïdes secondaires du sulfate de quinine, marque B.

56 pour 100 cinchonidine,
1 pour 100 hydrobase,
43 pour 100 quinine.

Le pouvoir rotatoire spécifique (— 131,6) ferait conclure à environ 42 pour 100 de quinine, ce qui est, en tous cas, une concordance remarquable.

b) Alcaloïdes secondaires du sulfate de quinine marque Z.

64 pour 100 cinchonidine,
1 pour 100 d'hydrobase,
35 pour 100 quinine.

Le pouvoir rotatoire spécifique (— 127, 1) ferait conclure à 34 ponr 100 de quinine, concordance également remarquable.

VI. — *Où passe l'hydroquinine ?*

Que devient l'hydroquinine contenue dans le sulfate de quinine commercial ? Trouve-t-on cette hydroquinine par les divers procédés d'analyse, et dans quelles mesures la trouve-t-on ? Exerce-t-elle une influence sur le résultat, et, dans ce cas, quelle influence exerce-t-elle ? Ces questions ont pris récemment une importance capitale pour l'appréciation des divers modes d'essai du sulfate de quinine commercial. Il est d'autant plus difficile de répondre complètement à toutes ces questions que, en réalité, il ne s'agit pas seulement de l'hydroquinine, mais de plusieurs hydrobases, dont la plus importante (la plus abondante) est certainement l'hydroquinine. Ces bases présentent les analogies chimiques que l'on connaît, mais certaines d'entre elles ont des propriétés optiques opposées à celle des autres. L'hydroquinine est si rapprochée de la quinine, même en ce qui concerne son point de fusion et son pouvoir rotatoire spécifique (dans le mélange d'alcool et de chloroforme de Hesse), qu'il n'est réellement pas possible, par les procédés actuellement connus (1), de séparer les hydrobases sans éprouver une perte importante.

La recherche d'un procédé personnel pour obtenir à l'état pur, soit les hydrobases, soit l'hydroquinine, ne m'a pas paru rentrer dans le cadre de ce mémoire ; et du reste, elle était exclue aussi par la nécessité de l'avoir terminé en un temps donné. Il ne me restait donc que le procédé connu et que j'ai dejà abordé plus d'une fois dans les expériences précédemment décrites : détruire les bases du quinquina par le permanganate en solution acide, pour obtenir ensuite les hydrobases qui résistent le mieux, du moins, dans leur plus grande quantité, à cette oxydation, et les peser à l'état impur. Jusqu'à quel point les hydrobases sont-elles détruites en même temps par l'oxydation, et jusqu'à quel point cette perte est-elle compensée par l'impureté des substances de la réaction soumises à la pesée ? Cet examen sera réservé pour des recherches ultérieures.

---

(1) Le procédé de de Vrij (*Zeitschrift für analytische Chemie*, du docteur C. Remigius Fresenius, t. 27, p. 112), qui consiste à séparer l'hydroquinine sous forme de chromate, ne paraît pas convenir pour l'analyse, à cause des pertes inévitables qui sont très considérables, indépendamment de ce que les résultats obtenus dans le contrôle de la méthode d'essai par le chromate n'encouragent pas à choisir cette méthode.

Il est certain que l'hydroquinine s'accumule dans les liqueurs-mères du bisulfate de quinine. Hesse (1) dit même que l'hydroquinine passe complètement dans les liqueurs mères du bisulfate. Kerner et Weller (2) cependant ne conseillent pas de doser l'hydroquinine dans ses liqueurs mères, mais ils oxydent immédiatement le sulfate de quinine en solution sulfurique étendue.

J'ai ensuite cherché à déterminer directement et indirectement si le sulfate de quinine ainsi obtenu est exempt d'hydroquinine.

1) J'ai dissous 5 grammes de sulfate de quinine, marque R, dans 12 centimètres cubes d'acide sulfurique normal. Je les ai dilués jusqu'à 300 centimètres cubes environ, et j'ai ajouté une solution de 1 partie de permanganate de potasse dans 40 parties d'eau; après chaque affusion j'attendais la décoloration du liquide; je n'ai cessé de recommencer qu'après avoir vu la coloration persister pendant 10 minutes environ. J'ai employé 10 gr. 5 de permanganate. L'éther a enlevé au liquide rendu alcalin et au précipité desséché 0 gr. 2138 = 4, 92 pour 100 d'alcaloïde brut sec. Ce dernier, après une nouvelle oxydation, a donné 0 gr. 1375 = 3,16 pour 100 d'alcaloïde, qui, cependant, n'avait pas meilleur aspect que celui obtenu en premier lieu.

2) J'ai dissous 10 grammes du même sulfate de quinine dans 24 centimètres cubes d'acide sulfurique normal, j'ai fait cristalliser le bisulfate et j'ai oxydé les liqueurs-mères avec les eaux de lavage, ce pour quoi il m'a fallu une solution de 6 gr. 6 de permanganate solide. J'ai obtenu 0 gr. 3061 = 3,52 pour 100 d'hydroalcaloïdes; après avoir encore une fois oxydé ces derniers, j'ai obtenu 0 gr. 153 = 1,76 pour 100.

Par conséquent les liqueurs-mères du bisulfate m'ont fourni moins d'hydroquinine que le sulfate de quinine correspondant lui-même.

3) Dans une expérience immédiate, j'ai trouvé 0 gr. 1015 d'hydrobases, après une oxydation, dans 5 grammes de bisulfate desséché à l'air (mélange de plusieurs échantillons); il a fallu 200 centimètres cubes de solution de permanganate à 2 pour 100.

4) 10 grammes de sulfate de quinine marque Z = 8 gr. 6964 de sulfate anhydre = 7 gr. 5537 de quinine ont donné 6 gr. 95 de bisulfate cristallisé. J'ai amené à 50 centimètres cubes la liqueur-mère séparée du bisulfate et mêlée aux eaux de lavage; j'en ai oxydé la moitié, par conséquent 25 centimètres cubes (500 centimètres cubes de solution de permanganate à 1 pour 100). Cette moitié a donné 0 gr. 1215 d'hydrobases = 2,78 pour 100 de sulfate anhydre.

D'après ces expériences, on peut admettre que les sulfates de quinine essayés, marque R et marque Z, contenaient environ 3 à 4 pour 100 d'hydrobases, dont la plus petite partie est restée avec le bisulfate, tandis que la plus grande a passé dans les liqueurs-mères de ces derniers.

Une portion de l'hydroquinine se sépare de ces liqueurs-mères avec les cristaux de la quinine-cinchonidine; cependant on n'arrive pas à séparer complètement l'hydroquinine présente, même après avoir séparé à 2 ou 3 reprises et par conséquent aussi complètement que possible tous les cristaux qu'il est possible d'obtenir. Ainsi que le prouvent immédiatement les nombres communiqués à propos des expériences relatives aux essais par le bisulfate, 7 et 8, il reste en solution une quantité très variable d'hydrobases.

Les hydrobases se trouvent, à vrai dire, pour la plus grande partie de leur teneur totale, dans chaque dépôt et dans chaque résidu. C'est sur les résultats des essais par le bisulfate que leur présence exerce la plus grande influence, parce que les hydrobases passent bien plus abondamment dans les liqueurs-mères du bisulfate.

---

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, du docteur C. Remigius Fresenius, t. 26, p. 657.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, du docteur C. Remigius Fresenius, t. 27, p. 115.

VII. — *Comparaison des résultats fournis par les essais.*

Voici un tableau comparé des résultats moyens des diverses séries d'expériences, obtenus par les divers modes d'essais, s'appliquant au même sulfate de quinine.

MODE D'ESSAI.	QUANTITÉ d'alcaloïde secondaire pour 100 du sulfate de quinine anhydre.	POINT DE FUSION corrigé de l'alcaloïde secondaire en degrés centigrades.	$[\alpha]D = \frac{10^4 \alpha}{L.p.d.}$ des alcaloïdes secondaires.
a) Sulfate de quinine, marque B.			
Essai par le chromate	7,64	189,6	— 130°,1
— par l'oxalate	7,10	—	— 127°,2
— par le bisulfate	9,46	—	— 129°,0
— par la cristallisation	8,55	—	— 131°,6
b) Sulfate de quinine, marque Z.			
Essai par le chromate	6,74	189,1	— 125°,6
— par l'oxalate	5,43	186,1	— 130°,9
— par le bisulfate	6,57	184,8	— 129°,3
— par la cristallisation	6,47	189,9	— 127°,1
Sulfate de quinine, marque BG.			
Essai par l'oxalate	6,19	190,2	— 123°,6
— par le bisulfate	8,03	185,4	— 128°,2
Sulfate de quinine, marque CZ.			
Essai par l'oxalate	4,71	185,2	— 126°,2
— par le bisulfate	5,98	185,6	— 134°,3
Sulfate de quinine, marque BS.			
Essai par l'oxalate	8,18	185,4	— 125°,6
— par le bisulfate	9,06	185,6	— 128°,3
Sulfate de quinine, marque J.			
Essai par l'oxalate	5,32	185,9	— 99°,0(*)
— par le bisulfate	3,85	185,5	— 129°,8

(*) Voir les explications, pages 874 et 875.

Le tableau précédent n'indique pas encore la moyenne des résultats que l'on peut obtenir par les divers modes d'essai ; je n'y ai consigné que les moyennes des nombres obtenus immédiatement. Pour montrer quel est le procédé qui fournit le plus grand rendement en cinchonidine, j'ai groupé dans le tableau suivant les alcaloïdes secondaires, déduction faite de la quinine qu'ils renferment ; j'y ai inscrit aussi la quantité de cinchonidine contenue dans les alcaloïdes secondaires. Ces derniers et cette cinchonidine sont exprimés en tant pour 100 du sulfate de quinine anhydre employé.

MARQUE des SULFATES DE QUININE.	MODE D'ESSAI.	ALCALOÏDE secondaire pour 100, déduction faite de la quinine.	CINCHONIDINE pour 100.	DIFFÉRENCE pour 100 (hydrobases des alcaloïdes secondaires).
R.	Chromate.	5.65	5.50	0.15
	Oxalate.	5.04	4.76	0.28
	Bisulfate.	6.34	5.77	0.57
	Cristallisation.	4.87	4.79	0.08
Z.	Chromate.	4.40	4.27	0.13
	Oxalate.	3.15	2.93	0.22
	Bisulfate.	4.27	3.88	0.39
	Cristallisation.	4.21	4.14	0.07

Ce tableau révèle un fait surprenant : quand le sulfate de quinine est pur, c'est au moyen du procédé au chromate que l'on obtient le plus grand rendement en cinchonidine. Après l'essai par le chromate se place à cet égard l'essai par cristallisation ; il faut ajouter que les résultats de ce dernier sont encore moins influencés par l'hydroquinine présente. L'essai par le bisulfate est presque aussi bon que l'essai par cristallisation au point de vue du rendement en cinchonidine ; il faut toutefois que l'essai par cristallisation soit exécuté convenablement, ce qui n'a pas eu lieu, je l'ai déjà fait observer, dans les essais du sulfate de quinine, marque R ; en outre, les résultats de l'essai par le bisulfate sont notablement influencés par la quinine présente. L'essai par l'oxalate est celui qui donne le plus faible rendement en cinchonidine, l'influence de l'hydroquinine sur ces résultats n'est pas aussi considérable que dans le bisulfate, mais elle est plus grande que dans l'essai par le chromate. Pour le sulfate de quinine, marque R, l'essai par l'oxalate a donné en moyenne 0,74 pour 100 de cinchonidine en moins que l'essai par le chromate, et pour le sulfate de quinine, marque Z, 1, 3 4 pour 100 en moins.

C'est précisément pour l'essai par le chromate que presque tous les chimistes s'occupant de la quinine ont annoncé une précipitation partielle de la cinchonidine avec le chromate de quinine (1) ou une décomposition partielle de la cinchonidine : il faut arriver à conclure que tous les modes d'essai du sulfate de quinine indiqués jusqu'à présent font trouver trop peu de cinchonidine dans la marchandise commerciale. La question du dosage exact des alcaloïdes secondaires, ou seulement de la cinchonidine, dans le sulfate de quinine du commerce, paraît donc élucidée à fond, mais nullement résolue. Par aucun des modes de travail connus, on ne trouve complètement la teneur en cinchonidine ; par aucun d'eux on ne détermine, d'une façon, même approximative, qualitativement ou quantitativement, les autres alcaloïdes secondaires.

Avant de parler des divers modes d'essai, je donnerai dans le tableau suivant un aperçu de la composition moyenne des alcaloïdes secondaires séparés.

En ce qui concerne les différents modes d'essai, il y aurait lieu de faire les observations suivantes :

I. — L'essai par le tétrasulfate sépare toujours de la cinchonidine presque pure, lorsqu'il n'y a pas moins de 0 gr. 5 d'alcaloïde et pas moins de 55 pour 100 environ de cinchonidine ; lorsqu'en outre il est pratiqué par des mains habiles et que l'on refroidit en employant de la glace ou de la neige (0° au moment de la séparation du tétrasulfate). Les résultats sont excellents lorsqu'on applique la correction que j'ai déter-

(1) Cette précipitation partielle est également prouvée par ce fait que, pour le sulfate de quinine impur marque R, la teneur en cinchonidine a été trouvée plus faible que par l'essai au bisulfate. Il faut considérer en outre que l'essai au bisulfate ne donne les grands rendements en cinchonidine contenus dans le tableau précédent que quand cette dernière a été obtenue par la séparation répétée, comme je l'ai indiqué, sur de *grandes quantités* de sulfate de quinine.

minée ; ils concordent , étant données les hypothèses que j'ai indiquées, avec ceux de l'essai optique, dans les limites de l'erreur vraisemblable de ce dernier.

SULFATE DE QUININE.	ALCALOIDES.	ESSAI par le chromate.	ESSAI par l'oxalate.	ESSAI par le bisulfate.	ESSAI par la cristallisation.
R.	Cinchonidine pour 100	72	67	61	56 (1)
	Hydroquinine —	2	4	6	1
	Quinine —	26	29	33	43
Z.	Cinchonidine pour 100	66	60 (2)	59	64
	Hydroquinine —	2	4	6	1
	Quinine —	32	36 (2)	35	35

(1) Les dosages ayant été effectués sur des quantités très petites, le nombre trouvé est vraisemblablement trop faible.
(2) Vraisemblablement

II. — L'essai par le chromate a donné pour la même quinine des valeurs très variables ; dans 5 expériences qui ont fourni en moyenne 7,64 pour 100 d'alcaloïde secondaire, le minimum trouvé était de 6,77 pour 100, le maximum était 9,32 pour 100; la plus grande différence dans les résultats était donc, de 2,55 pour 100, soit plus de 1/3 du minimum. La composition des alcaloïdes secondaires séparés a varié considérablement.

Comme néanmoins ce mode d'essai est celui qui donne en moyenne le maximum de rendement en cinchonidine, et qu'il n'est influencé par l'hydroquinine que d'une façon insignifiante, on pourrait recommander d'élaborer un procédé perfectionné qui aurait le précédent pour base. L'essai par le chromate ne convient pas actuellement pour les essais commerciaux, car ses résultats présentent des variations trop considérables.

III. — L'essai par l'oxalate est celui qui donne les résultats de beaucoup les plus faibles, dans le dosage des alcaloïdes secondaires du sulfate de quinine qui se trouve actuellement dans le commerce. Chose singulière, la valeur obtenue pour les alcaloïdes secondaires du sulfate de quinine pur, marque Z, au moyen de l'essai par l'oxalate, était bien plus inférieure à la teneur réelle que la valeur obtenue au moyen du même procédé, pour le sulfate de quinine impur, marque R. La composition des alcaloïdes secondaires séparés varie (1) comme dans l'essai par le chromate. On ignore jusqu'à quel point on pourrait remédier à ces inconvénients au moyen de modifications appropriées (double précipitation), ainsi que par l'emploi d'une correction convenablement établie (2) peut être aussi au moyen du chloroforme, etc., que l'on agiterait avec le

(1) On obvierait peut-être à cet inconvénient en déterminant la quantité d'oxalate à employer, d'après les résultats du dosage de la substance sèche dans le sulfate de quinine. Ce n'est que de cette façon que l'on pourrait rendre toujours semblable l'excédent d'oxalate de potasse qui est nécessaire, comme on le sait, pour séparer aussi complètement que possible l'oxalate de quinine; on pourrait alors espérer aussi plus d'uniformité dans la composition, soit de la partie qui passe en solution, soit de la partie séparée. La nécessité d'employer un excédent uniforme d'oxalate de potasse ressort surtout des essais de sulfates de quinine purs, essais que je communiquerai plus loin, dans lesquels tous les échantillons contenant de l'eau ont donné moins d'alcaloïdes secondaires, et tous les échantillons anhydres une teneur plus ou moins haute, bien que je n'aie pu découvrir, du reste, aucune différence essentielle dans la constitution des échantillons.

(2) La correction faite jusqu'à présent élève inexactement les résultats, ainsi que l'apprennent les précédentes séries de recherches. A l'aide de corrections arbitraires si peu fondées, on peut naturellement obtenir dans chaque cas particulier tous les résultats que l'on veut.

liquide alcalin pour en séparer les alcaloïdes qui restent dissous dans ce dernier.

Le mode d'essai par l'oxalate possède, au contraire, le grand avantage de fournir des résultats très uniformes et pour ce motif il convient aux applications commerciales, à la vérité, il faudrait toujours tenir suffisamment compte des imperfections du procédé.

IV. — L'essai par le bisulfate donne des résultats très variables. D'après les expériences exécutées, il faut le changer en recueillant l'alcaloïde qui se trouve dans les solutions éthérées, en le transformant encore une fois en bisulfate, après l'avoir réuni aux bases, séparées, par agitation avec du chloroforme, des liquides aqueux alcalins, et en traitant encore une fois la liqueur-mère du bisulfate comme lors du premier dépôt des alcaloïdes secondaires. Dans le cas où cela serait possible, il faudrait renouveler, une troisième fois encore, cette séparation. Il est pratique de soumettre à l'essai par le bichromate non pas 5 grammes de sulfate de quinine, mais 10 grammes.

Même ainsi modifié l'essai par le bisulfate ne permet pas de séparer toutes les cinchonidines. Je crois cependant qu'à cet effet, on pourrait combiner ce procédé avec un des autres, lequel serait appliqué au mélange de bases provenant des liqueurs-mères, et que l'on obtiendrait alors des résultats notablement meilleurs et plus uniformes. Bien que, au moyen de l'essai par le bisulfate, on ne réussisse pas à séparer complètement l'hydroquinine, en une seule série d'opérations, du moins quand la teneur est considérable ; bien que de plus les résultats soient très influencés par la présence des hydrobases, ce procédé paraît néanmoins reposer sur un excellent principe, puisque c'est lui qui mêle le moins de bases étrangères, au bisulfate de quinine.

Les résultats de l'essai par le bisulfate, même avec les améliorations que j'ai apportées à la forme de ce procédé, varient encore beaucoup ; par contre la composition des « alcaloïdes secondaires » séparés n'est pas aussi variable qu'avec les autres modes de travail.

V. — L'essai par cristallisation, convenablement exécuté, participe aux avantages de l'essai par le bisulfate ; il est moins influencé que tous les autres par la présence de l'hydroquinine. Sa mise en pratique est cependant ennuyeuse et peut exiger des répétitions, car rien n'indique si le sulfate de quinine est véritablement débarrassé de cinchonidine qu'il contenait (1).

VI. — Il faut doser l'hydroquinine par oxydation de la solution acide du sulfate de quinine et non de la liqueur-mère séparée du bisulfate par filtration. Résultats inexacts.

---

(1) En raison des avantages de l'essai par cristallisation, j'ai fait quelques expériences pour reprécipiter le sulfate de quinine tel quel de sa solution sulfurique, et pour doser les alcaloïdes secondaires dans les liqueurs-mères séparées par égouttage à l'aide du vide.

1° J'ai neutralisé exactement, avec de l'ammoniaque très étendue, la moitié de la liqueur obtenue dans l'expérience VI, 4 (ce qui correspondait à 5 grammes de sulfate de quinine, marque Z, dont 10 grammes = 8 gr. 6964 anhydre). Le sulfate de quinine précipité pesait, anhydre, 2 gr. 05; mais, en l'essayant par l'oxalate, j'ai constaté qu'il n'était pas pur.

2° J'ai dissous dans 12 centimètres cubes d'acide sulfurique normal 5 gr. 023 de sulfate de quinine marque R = 4 gr. 3665 de sulfate anhydre = 3 gr. 7927 de quinine ; j'ai étendu la solution de manière qu'elle formât 100 centimètres cubes, j'ai neutralisé avec de l'ammoniaque très étendue ; le sulfate s'est séparé ; je l'ai fait s'égoutter dans le vide (4 gr. 0525, anhydre). J'ai évaporé les liqueurs-mères jusqu'à 20 centimètres cubes, je les ai agitées avec 12 centimètres cubes d'éther et 3 centimètres cubes d'ammoniaque, et, après vingt-quatre heures de repos, j'ai obtenu 0 gr. 159 de cristaux = 3,64 pour 100 (point de fusion : 186°).

3° 5 gr. 005 de sulfate de quinine Z = 4 gr. 3473 de sulfate anhydre = 3 gr. 7761 de quinine, traités comme en 2°, ont fourni 3 gr. 797 de sulfate anhydre et 0 gr. 1815 de cristaux = 4,17 pour 100 (point de fusion : 185°,5).

J'ai donc obtenu en 3° à peu près le même rendement que par l'essai au moyen de la cristallisation ; cependant le point de fusion était plus bas ; on peut donc conclure que ces cristaux renfermaient de l'hydroquinine. Dans ce cas, les résultats ne seraient pas très satisfaisants. Les résultats obtenus en 1° et 2° n'étaient pas parfaits. L'essai par le bisulfate n'a plus donné d'alcaloïdes secondaires dans le sulfate de quinine séparé en 2° et en 3°.

Après avoir fixé mon jugement sur les diverses méthodes d'essai du sulfate de quinine par l'exécution des travaux qui viennent d'être décrits et par la comparaison des résultats de l'essai de divers spécimens connus du produit commercial, j'ai procédé aux essais suivants :

Essai des échantillons de sulfate de quinine prétendus purs sur lesquels j'avais à donner mon avis.

L'origine de ces échantillons n'a été indiquée que lorsqu'elle était indubitable.

L'essai des échantillons de quinine dits chimiquement purs et sur lesquels j'avais à donner mon avis a été exécuté, d'une part, au moyen de la méthode par l'oxalate; d'autre part au moyen de la méthode par le bisulfate. J'ai pris pour terme de comparaison quatre échantillons de *Chininum sulfuricum purissimum* préparés au moyen de bisulfate et provenant de différentes fabriques célèbres. Les résultats de l'essai par l'oxalate sont rassemblés dans le tableau ci-après.

L'essai par l'oxalate est fondé, on le sait, sur la propriété que possède la quinine d'être presque insoluble dans une solution très étendue d'oxalate de potasse. La quantité d'oxalate prescrite est telle qu'il y en ait l'excès suffisant pour un sulfate contenant la quantité naturelle d'eau de cristallisation. Les sulfates de quinine renfermant moins d'eau exigent évidemment plus d'oxalate de potasse pour se transformer en oxalate de quinine; par conséquent, avec ceux-ci, il ne restera plus en solution l'excès d'oxalate de potasse qui avait été prescrit et qui était nécessaire pour les sulfates de quinine renfermant plus d'eau. L'oxalate de potasse n'étant qu'en léger excès, il passera plus d'oxalate de quinine en solution, et la quinine séparée ensuite de ce dernier paraîtra augmenter de la quantité des alcaloïdes secondaires.

J'ai déjà éliminé ces inconvénients plus haut, en exigeant un excès uniforme d'oxalate de potasse; il ne reste plus qu'à démontrer la justesse de l'hypothèse que j'ai développée. Il y a d'abord un fait très frappant : c'est qu'en général, à l'essai par l'oxalate, les sulfates de quinine moins hydratés donnent, pour les alcaloïdes secondaires, des nombres plus élevés que les sulfates plus hydratés. D'autre part, j'ai soumis à l'essai optique les alcaloïdes secondaires séparés dans l'essai 5. Voici ce que j'ai trouvé :

$\alpha = -2^{o},14',2$ à 15° centigrades (moyenne de 5 observations sur un liquide un peu trouble ; erreur vraisemblable du résultat $\pm 3',2$).

$$d = 1{,}2545 \text{ à } 15^{o} \text{ centigrades.}$$
$$p = 0{,}54526$$
$$c = 0{,}68591$$
$$[\alpha]\,\mathrm{D} = \frac{10^4\,\alpha}{\mathrm{L.\,c}} = -148^{o},13'$$
$$[\alpha]\,\mathrm{D} = \frac{10^4\,\alpha}{\mathrm{L.\,p.\,d}} = -148^{o},39'$$

Ce résultat permet de conclure que la teneur en quinine dépasse 70 pour 100. Dans ce cas donc, il a été démontré directement que la substance séparée, sous le nom d'alcaloïde secondaire, d'un sulfate de quinine ne contenant que 9,5 pour 100 d'eau renferme plus de quinine. Le manque de temps ne m'a point permis malheureusement, de faire d'autres expériences : par exemple en essayant un seul et même sulfate de quinine : *a*) contenant beaucoup d'eau de cristallisation et *b*) après dessiccation.

Dans les essais de quinine énumérés plus haut sous les numéros 1, 2, 4 jusqu'à 6, 9 et 11, l'essai par le bisulfate n'a pas fait reconnaître d'alcaloïdes secondaires. Dans l'essai numéro 8, la solution éthérée de quinine s'est gélatinisée, et je ne suis pas parvenu à séparer les cristaux que j'espérais obtenir. Par contre, les échantillons de quinine suivants m'ont fourni des résultats tangibles.

RÉSULTATS DE L'ESSAI PAR L'OXALATE.

NUMÉROS.	DÉSIGNATION DE L'ÉCHANTILLON ; SA TENEUR EN EAU.	EMPLOYÉS POUR L'ESSAI.	OXALATE DE QUININE, anhydre.	TENEUR EN ALCALOIDES SECONDAIRES, POUR 100 DU SULFATE DE QUININE ANHYDRE CALCULÉE — sans correction.	avec correction.
1	Chininum sulfuric. puriss. T. contient 4.78 % d'eau.	5.003 gr. = 4.7639 gr. anhydre. = 4.1379 gr. quinine.	4.5110 gr. = 3.9611 gr. quinine.	0,0895 gr. $^3/_2$ = 0.13425 gr. = 2.82 %.	0.0895 + 0.04 gr. = 0.1295 gr. $^3/_2$ = 0.19425 gr. = 4.08 %.
2	Chininum sulfuric. puriss. S. 4.69 % d'eau.	5.032 gr. = 4.7960 gr. anhydre. = 4.1658 gr. quinine.	4.5850 gr. = 4.0261 gr. quinine.	0.099 gr. $^3/_2$ = 0.1485 gr. = 3.10 %.	0.099 + 0.04 gr. = 0.139 gr. $^3/_2$ = 0.2085 gr. = 4.35 %.
3	Chininum sulfuric. puriss. e chinin. bisulfur. Jobst-Stuttgard 12 39 % d'eau.	5.049 gr. = 4.4234 gr. anhydre. = 3.8422 gr. quinine.	4.2520 gr. = 3.7337 gr. quinine.	0.015 gr. $^3/_2$ = 0.0225 gr. = 0.51 %.	0.015 gr. + 0.04 gr. = 0.055 gr. $^3/_2$ = 0.0825 gr. = 1.87 %.
4	Chininum sulfuric. puriss. « Bœringer » de C.-F. Bœringer et ses fils, de Mannheim 14.02 % d'eau.	5.003 gr. = 4.3016 gr. anhydre. = 3.7364 gr. quinine.	4.2170 gr. = 3.7029 gr. quinine.	0.0098 gr. $^3/_2$ = 0.0147 gr. = 0.34 %.	0.0098 gr. + 0.040 gr. = 0.0498 gr. $^3/_2$ = 0.00747 gr. = 1.74 %.
5	Chininum sulfuric. puriss. et chinin. bisulf. Bœringer et Geyer-Stuttgart 15,16 % d'eau.	5.051 gr. = 4.2853 gr. anhydre. = 3.7221 gr. quinine.		0.0220 gr. $^3/_2$ = 0.0330 gr. = 0.77 %.	0.022 gr. + 0.04 gr. = 0.062 gr. $^3/_2$ = 0.093 gr. = 2.17 %.
6	Sulfate of quinine puriss. (Auerbach) 9.58 % d'eau.	5.002 gr. = 4.5208 gr. anhydre. = 3.9268 gr. quinine.	4.217 gr. = 3.7029 gr. quinine.	0.0885 gr. $^3/_2$ = 0.13275 gr. = 2.94 % (1).	0.0885 gr. + 0.04 gr. = 0.1285 gr. $^3/_2$ = 0.19275 gr. = 4.26 %.
7	Chininum sulfuric. puriss. W. 4.69 % d'eau.	5.000 gr. = 4.7655 gr. anhydre. = 4.1394 gr. quinine.		0.1739 gr. $^3/_2$ = 0.2608 gr. = 5.47 %.	0.1739 gr. + 0.0666 gr. = 0.2405 gr. $^3/_2$ = 0.3607 gr. = 7.56 %.
8	Chininum sulfuric. Ph. G. II de Gehe et C° 11.55 % d'eau.	5.009 gr. = 4.4303 gr. anhydre. = 3.8481 gr. quinine.		0.1072 gr. $^3/_2$ = 0.1608 gr. = 3.63 %.	0.1072 gr. + 0.040 gr. = 0.1472 gr. $^3/_2$ = 0.2208 gr. = 4.09 %.
9	Chininum sulfuric. puriss. de Gehe et C° 10.29 % d'eau.	5.050 gr. = 4.531 gr. anhydre. = 3.9356 gr. quinine.		0.0316 gr. $^3/_2$ = 0.0474 gr. = 1.04 %.	0.0316 gr. + 0.040 gr. = 0.0716 gr. 3/2 = 0.1024 gr. = 2.26 %.
10	Chininum sulfuric. puriss. e chinin. bisulfur. parat. « Zimmer » 8.10 % d'eau.	5.048 gr. = 4.639 gr. anhydre. = 3.8274 gr. quinine.		0.0178 gr. $^3/_2$ = 0.0267 gr. = 0.57 %.	0.0178 gr. + 0.04 gr. = 0.0578 gr. $^3/_2$ = 0.0867 gr. = 1.87 %.
11	Chininum sulfuric. puriss. de J.-D. Riedel 2.9 % d'eau.	5.012 gr. = 4.91176 gr. anhydre. = 4.6697 gr. quinine.		0.0507 gr. $^3/_2$ = 0.0756 gr. = 1.54 %.	0.0507 gr. + 0.040 gr. = 0,0907 gr. $^3/_2$ = 0.1360 gr. = 2.79 %.

(1) Point de fusion, 186°5, puis 186°, puis 186°4, en moyenne 186° centigr. 3 (corrigé). Pour le pouvoir rotatoire, voir plus loin.

3). *Chininum sulfuric. puriss.* Jobst 5 gr. 052 = 4 gr. 4261 de produit anhydre = 3 gr. 8445 de quinine ont donné 4 gr. 052 de bisulfate desséché à l'air. De la solution éthérée, il s'était séparé, au bout de 14 jours de repos, 0 gr. 0053 = 0,12 pour 100 de cristaux. Les solutions éthérées, etc. ont donné 1 gr. 22 d'alcaloïde, qui, transformé encore une fois en bisulfate, a permis de récupérer 0 gr. 523 de ce dernier. La liqueur-mère de ce bisulfate a donné ensuite 0 gr. 0255 de cristaux = 0,58 pour 100 ; j'ai donc obtenu en tout 0,7 pour 100 de quinine-cinchonidine, tandis que, d'après les résultats de l'excès par l'oxalate, ce sulfate de quinine aurait dû passer pour un des plus purs que l'on pût trouver. Cela est très remarquable.

7) *Chininum sulfuricum puriss.* W. 5 gr. = 4 gr. 7655 de produit anhydre ont donné 0 gr. 1245 de cristaux = 2,61 pour 100, quantité bien inférieure au rendement de l'essai par l'oxalate, mais qui s'explique suffisamment par la faute fondamentale que l'on a commise, d'après ce que j'ai exposé plus haut, en appliquant ce procédé à des sulfates de quinine peu hydratés. Quoi qu'il en soit, ce produit n'est pas « très pur », et la désignation de « purum » ou de « purissimum » que l'on trouve dans beaucoup de prix courants, pour le sulfate officinal du commerce, est véritablement scandaleuse.

10) *Chininum sulfuricum puriss. Zimmer.* 5 gr. 025 = 4 gr. 6180 de sulfate anhydre ont donné 0 gr. 0775 = 1,68 pour 100 de cristaux de quinine-cinchonidine. Il serait singulier que ce sulfate de quinine passât, lui aussi, d'après les résultats de l'essai par l'oxalate, pour un des plus purs qu'il y ait.

Il m'a donc paru douteux que les sulfates de quinine désignés précédemment par les numéros 3, 7 et 10 aient été réellement séparés au moyen de bisulfate. Ce qui en restait n'était pas suffisant pour permettre de contrôler directement toute hypothèse que l'on aurait émise au sujet de leur mode de préparation, contrôle que l'on aurait exercé, soit d'après l'essai par cristallisation, soit par détermination de la teneur en hydroquinine.

Je ferai cependant une observation : le bisulfate de quinine que j'avais obtenu moi-même, et le sulfate de quinine commercial des fabriques de *Boehringer und Geyer*, de Zimmer, de *Boehringer und Söhne* et de Jobst, ont toujours fourni, par cristallisation, une liqueur-mère de laquelle l'ammoniaque et l'éther, employés comme dans l'essai par le bisulfate, ne permettaient pas de séparer les cristaux.

APPENDICE.

L'essai par l'ammoniaque perfectionné.

Je n'ai traité, dans ce qui précède, que des modes d'essai à l'aide desquels on arrive à séparer des impuretés tangibles qui peuvent alors être pesées, conservées et soumises à d'autres essais, ainsi que cela est désirable en tout cas pour les expertises judiciaires.

Il restait encore à compléter les nombreuses indications précédentes, en donnant les résultats de quelques expériences effectuées d'après le mode d'essai recommandé par la *Pharmacopœa Germanica*, ou plutôt d'après l'essai à l'ammoniaque de Kerner, perfectionné. Ces résultats devaient en même temps montrer, par quelques exemples, les défauts du mode d'essai officiel.

Le mode d'essai en question repose tout d'abord sur ce que les sulfates d'alcaloïdes qui se rencontrent, on le sait par expérience, dans le sulfate de quinine du commerce, sont notablement plus solubles dans l'eau que le sulfate de quinine pur. On croyait donc pouvoir enlever au sulfate de quinine du commerce ses alcaloïdes secondaires, en le traitant par l'eau froide, selon le précepte de la pharmacopée. Cette supposition a été contrôlée sur des mélanges mécaniques des combinaisons en question, et l'on a trouvé qu'il était exact pour eux. Elle est fausse pour les mélanges d'alcaloïdes, cristallisés ensemble, comme ceux qui se forment dans la préparation du sulfate de quinine en grand. C'est ce que montrent déjà les résultats de l'essai par cristallisation connus depuis longtemps, mais il semble que, jusqu'à ces derniers temps, très peu de personnes aient été au courant de ce fait. On arrive cependant, d'après les recherches

approfondies et difficilement critiquables de Keller et de Weller, à faire passer en solution, sinon la totalité des alcaloïdes secondaires, du moins une grande partie de ces alcaloïdes; on en dissout même une plus grande quantité, quand les sulfates de quinine sont fortement impurs que quand ils le sont moins.

Ces chimistes ont décrit leur procédé en détail (1). Ce procédé, comme je l'ai dit, a donc pour objet de fournir une solution d'alcaloïde secondaire et permettrait d'atteindre ce résultat. C'est dans cette solution qu'il faut doser la quantité de matière dissoute. Au lieu d'opérer ce dosage directement, comme le prescrit la pharmacopée militaire française, en pesant le résidu d'évaporation d'une quantité de solution donnée, ou par acidimétrie (procédé Kremel), on se base sur ce que les alcaloïdes secondaires, quoique précipités par l'ammoniaque, se redissolvent dans un excès de ce réactif. Mais le pouvoir dissolvant de l'ammoniaque est plus grand pour la quinine que pour les alcaloïdes secondaires de cette substance. Cette différence, du pouvoir dissolvant de l'ammoniaque pour la quinine et pour les alcaloïdes secondaires donne certainement plus de précision aux résultats du dosage des alcaloïdes secondaires.

Dans toutes les modifications que l'on a apportées jusqu'à ce jour au mode d'essai par l'ammoniaque, qui repose sur ces principes, on a attaché la plus grande importance au maintien d'une température donnée, dans la préparation de la solution, tandis que pour le titrage lui-même par l'ammoniaque, on n'a pas exigé ou, du moins, on n'a pas exigé expressément cette condition. Il est évident cependant que le pouvoir dissolvant de l'ammoniaque dépend de la température du liquide dans lequel se passe la réaction. J'ai fait les expériences suivantes, pour mettre en évidence cette circonstance insuffisamment appréciée jusqu'à présent.

a) Du sulfate de quinine, marque R, essayé avec la quantité d'eau qu'il possédait primitivement, a été suffisant lorsque j'ai suivi le mode d'essai de la pharmacopée, c'est-à-dire que 5 centimètres cubes de la solution obtenue d'après les indications de cette dernière n'ont pas exigé plus de 7 centimètres cubes d'ammoniaque.

1) Le même sulfate de quinine, dernier reste, dont la teneur en eau était descendue jusqu'à 4,36 pour 100 (2) à cause du long laps de temps pendant lequel il avait été conservé, a été essayé d'après les indications de la *Pharmacopœa Germanica* (mais avec emploi d'un filtre de platine et de la trompe); il m'a fourni une solution dont 5 centimètres cubes consommaient 11 centimètres cubes d'ammoniaque.

2) Le même sulfate de quinine a servi à préparer une plus grande quantité de solution, d'après le procédé perfectionné de Kerner-Weller (filtration sur un filtre de platine avec la trompe.) J'ai essayé la manière dont un certain nombre de parties de cette solution se comportaient en présence de l'ammoniaque à diverses températures, et j'ai trouvé :

5	centim. cub. ont exigé, à	8°	centigr.,	0...	17,0	centim. cub.	d'ammoniaque.
5	—	12°	—	0...	16,0	—	—
5	—	17°	—	4...	13,5	—	—
5	—	20°	—	4...	13,3	—	—
5	—	26°	—	0...	11,5	—	—

Pour la température de 15°, la consommation d'ammoniaque serait donc de 14 centimètres cubes, 6 approximativement.

b) Le sulfate de quinine, marque Z (3) [toutes les filtrations ont été faites sur filtre de platine, avec la trompe].

(1) Voir la *Zeitschrift für analytische Chemie*, du docteur C. Remigius Fresenius, t. 27, p. 115.

(2) 2 gr. 042, à 115°, ont perdu 0 gr. 089 = 4.36 p. 100 d'eau (95.64 pour 100 de sulfate anhydre).

(3) De même que pour les expériences précédentes, 2 gr. 749 ont perdu 0 gr. 110 à 115°. La quantité d'eau contenue dans ce reste était donc descendue jusqu'à 4 pour 100. Cette marchandise supportait très bien autrefois l'essai par le procédé de la Pharmacopée.

3) La solution préparée d'après les prescriptions de la *Pharmacopœa Germanica* (5 centimètres cubes) a consommé 8 centimètres cubes d'ammoniaque.

4) J'ai préparé une plus grande quantié de solutions du même produit, d'après le procédé Kerner-Weller, et j'ai déterminé la valeur de cette solution en ammoniaque, à diverses températures :

5	centim. cub. ont exigé	à 8°	centigr.,	2...	13	centim. cub.	d'ammoniaque.
5	—	à 17°	—	2...	11	—	—
5	—	à 24°	—	8...	10	—	—
5	—	à 28°	—	8...	9	—	—
5	—	à 36°	—	8...	8,5	—	—
5	—	à 43°	—	2...	6	—	—

Pour 15° centigrades, la consommation d'ammoniaque serait de 11 centimètres cubes 5, environ. Les différences de la valeur d'ammoniaque, pour les divers degrés de température, sont plus faibles ici, le sulfate de quinine étant plus pur que celui de la marque R. Il est remarquable que, quand la température du liquide de réaction augmente, les différences dans la consommation d'ammoniaque, pour divers sulfates d'ammoniaque, diminuent.

Quelle est la valeur, en ammoniaque, des sulfates de quinine les plus purs du commerce? Pour répondre à cette question, j'ai fait quelques expériences avec le *chininum sulfuric. puriss.* « Boehringer ». [Toutes les filtrations ont été faites sur filtre de platine, avec l'aide d'une trompe.]

5) Fait singulier : dans une expérience, la solution préparée d'après les prescriptions de la *Pharmacopœa Germanica* (à 15° centigrades) a exigé 6 centimètres cubes d'ammoniaque pour 5 centimètres cubes. Je n'ai pu, malheureusement, recommencer l'essai, faute de matière. J'ai trouvé que la température du liquide de réaction était de 18°,8.

6) J'ai préparé une plus grande quantité de solution, d'après les indications de Kerner-Weller, et j'ai essayé cette solution à diverses températures :

5	centim. cub. ont exigé	à 8°	centigr.,	8	5	centim. cub.,	5	d'ammoniaque.
5	—	à 18°	—	0	4	—	5	—
5	—	à 27°	—	2	4	—		—
5	—	à 36°	—	2	3	—		—

La réaction finale dans ces expériences était très nette.

Plus le sulfate de quinine est pur, plus sont faibles les différences dans la consommation d'ammoniaque (pour la même solution). Il ne faut pas oublier, cela va de soi, que les divers alcaloïdes secondaires ont aussi diverses valeurs en ammoniaque.

Dans les expériences précédentes je ne me suis servi que de filtres de platine; l'influence du papier à filtre sur la constitution des solutions à obtenir est connue; cependant il m'a paru intéressant de déterminer la grandeur de cette influence au moins pour l'un des sulfates de quinine essayés, et j'ai fait quelques expériences à cet effet.

7) Au moyen du sulfate de quinine, marque Z, j'ai préparé une nouvelle quantité de solution, d'après le procédé de Kerner-Weller (filtration sur filtre de platine, avec trompe) :

5 centimètres cubes de cette solution ont exigé, à 15° centigrades, 13 centimètres cubes d'ammoniaque;

Et 5 centimètres cubes ont exigé, à 25° centigrades, 10 centimètres cubes d'ammoniaque.

J'ai filtré la même solution sur un filtre de 7 centimètres de diamètre environ, en excellent papier suédois :

5 centimètres cubes de la liqueur filtrée ont exigé, à 15° centigrades, 12 centimètres cubes d'ammoniaque;

Et 5 centimètres cubes de la même liqueur ont exigé, à 25° centigrades, 9 centimètres cubes d'ammoniaque.

En comparant les valeurs citées en premier lieu (filtre de platine) avec les nombres trouvés pour le même sulfate de quinine, dans l'expérience 4 (11 centimètres cubes 5, à 15° centigrades; 9 centimètres cubes 9, à 25° centigrades, on constate, pour la température de 15°, une différence de 1 centimètre cube 5, qui indique de fortes oscillations dans les résultats de l'essai par l'ammoniaque pour le même sulfate de quinine.

C'est pour moi un devoir agréable que d'adresser ici, comme je l'ai fait ailleurs, tous mes chaleureux remerciements à M. Lüdtke, qui m'a infatigablement secondé, avec compétence, pendant huit mois de travail assidu.

Berlin, mars 1888.

Nous aurions pu abréger de plus de moitié ce long mémoire sur l'importante question traitée par M. Lentz : « *l'Elucidation définitive des analyses de quinine à la suite de nouvelles recherches* » ; nous avons pensé qu'il était préférable, dans un pareil sujet, de reproduire intégralement le texte de l'auteur avec tous ses détails. C'est d'ailleurs rendre hommage à la conscience et à l'habileté de ce chimiste, ainsi qu'à sa persévérance et à son mérite. Dr Q.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 19 novembre 1888. — M. le Président rappelle à l'Académie que la séance publique annuelle est fixée au lundi 24 décembre.

— Sur la collection des anciens alchimistes grecs, 3e livraison; par M. Berthelot.

« J'ai l'honneur d'offrir à l'Académie la troisième livraison de la *collection des anciens alchimistes grecs*, texte et traduction (1). Cette livraison complète la publication du texte grec (p. 253 à 460), occupant en tout 460 pages in-4°, ainsi que celle de la traduction correspondante. Des index et tables analytiques développés, en cours d'impression, termineront prochainement cette grande publication, que j'ai réussi à mener à bonne fin par un travail assidu, et grâce à la collaboration du savant helléniste, M. Ch.-Em. Ruelle.

« La livraison actuelle renferme, dans la IVe Partie, les *ouvrages* et extraits attribués à divers *vieux auteurs*, tels que Pélage, Ostanès, Jean l'Archiprêtre, Comarius, Justinien, Jamblique, le Pseudo-Moïse : ces deux derniers écrits semblent renfermer des parties contemporaines du papyrus de Leide.

« La VIe Partie contient les *commentateurs byzantins :* le Chrétien, le Philosophe anonyme, Cosmas, Hiérothée, Nicéphore Blemmidès.

« La Ve Partie est la plus intéressante : on y trouve les *traités techniques* sur l'orfèvrerie, la trempe et la teinture des métaux (bronze et fer), le moulage du bronze, la dorure du fer, la fabrication des feuilles d'or, la coloration des pierres précieuses artificielles, le traitement des perles, la préparation de la lessive de cendres, celle de la bière, du savon, etc. La plupart de ces traités paraissent tirés d'un grand manuel byzantin de chimie pratique, composé au VIIIe ou au IXe siècle, et dont le titre a été conservé. Plusieurs sont écrits dans le dialecte byzantin. Mais certains de ces textes remontent à l'antiquité, ainsi que je l'ai déjà montré dans le présent recueil, en en donnant un extrait relatif à la phosphorescence des pierres précieuses. La publication com-

---

(1) Steinheil, Paris, 1888.

plète des textes, que je présente aujourd'hui, permettra à chacun d'en juger l'importance : elle est d'autant plus grande pour l'histoire des sciences qu'il s'agit, dans cette partie, non de rêveries et d'imaginations mystiques, mais de procédés positifs et de résultats définis. »

— Sur le satellite de Neptune. Note de M. F. Tisserand.

— Sur la latitude du cercle mural de Gambey, à l'observatoire de Paris; par M. H. Faye.

— Sur la stabilité de la côte de France; par M. Bouquet de la Grye.

— Étude sur les bateaux sous-marins. Note de M. A. Ledieu.

— Sur divers modes du traitement de la rage. Note de M. Odo Bujwid, de Varsovie.

« C'est le 29 juin 1886, après mon retour du laboratoire de M. Pasteur, que j'ai commencé le traitement antirabique à Varsovie.

« Depuis cette date jusqu'au 1er janvier 1887, j'ai traité 104 personnes mordues par des chiens enragés ou suspects de rage. J'admettais au traitement toutes les personnes qui se présentaient, même celles dont les morsures paraissaient peu graves. Je ne refusais que les personnes mordues par les chiens reconnus sains (4).

« Le traitement que j'avais appliqué pendant cette demi-année était le traitement simple de M. Pasteur, si bien connu que je n'ai pas besoin d'en donner les détails. Ce traitement commence par l'inoculation de la moelle de quatorze jours et finit par celle de la moelle de cinq jours. Il ne comporte qu'une inoculation par jour.

« 23 novembre, j'avais un cas de mort chez un enfant de 11 ans, Arthur Stoboy, mordu grièvement à nu à l'avant-bras droit et qui n'a commencé le traitement que neuf jours après la morsure. Le chien errant qui l'avait mordu n'a pas été retrouvé, ce qui a empêché de constater d'une façon certaine s'il était enragé.

« Après ce cas, et influencé par les travaux que M. Frisch, de Vienne, venait de publier sur l'application du traitement antirabique, j'ai voulu essayer un traitement plus faible encore, et je n'ai pas inoculé de moelles plus fortes que celles de *six* et même de *sept* jours. On sait que ces moelles contiennent si peu de virus rabique, que le professeur Frisch les a reconnues inoffensives.

« Comme auparavant, j'ai admis au traitement les personnes mordues même légèrement par les animaux suspects et n'ai refusé que celles qui étaient mordues par les chiens sains (6). Pendant sept mois, j'ai inoculé de cette manière 193 personnes mordues par des animaux enragés ou suspects de rage (5 personnes mordues grièvement au visage).

« Comme résultat de ce *traitement affaibli*, j'ai eu huit cas de mort par rage, malgré le traitement. Parmi elles, étaient toutes les personnes mordues au visage (5), et 3 mordues grièvement à l'avant-bras.

« Les premiers jour d'août, j'ai reçu deux personnes mordues grièvement, à la tête et à la figure, par un loup dont la rage était constatée par l'inoculation du bulbe aux lapins. Comme je voyais que le traitement affaibli était impuissant dans les cas de graves morsures et surtout de morsures au visage, j'ai appliqué pour la première fois à ces deux nouveaux venus un traitement qui ne diffère que très peu du traitement intensif de M. Pasteur. Je leur ai inoculé des moelles de douze à trois jours, faisant les inoculations deux fois par jour et répétant la série trois fois de la manière suivante :

	Moelle de — jours.
Première journée	12 10
Deuxième journée	8 7
Troisième journée	6 5
Quatrième journée	4 3

« Cette série a été répétée trois fois pendant douze jours.

« Un mois après, j'ai reçu deux personnes mordues plus grièvement encore, par une louve dont la rage a été aussi constatée par l'inoculation du bulbe à deux lapins. Le traitement suivi était le même que le précédent; mais comme il faisait très chaud et que j'ai constaté que la virulence des moelles rabiques diminue beaucoup par la chaleur, j'ai poussé, dans un cas, les inoculations jusqu'à la moelle de *deux* jours.

« Ces quatre personnes sont restées en bonne santé, comme le prouvent les lettres de M. le chef de district de Chelm (gouvernement de Lublin).

« Depuis, *nous avons traité déjà* 370 *personnes, dont* 30 *ont été mordues au visage ou à la tête, sans un seul cas de mort.* Nous appliquons toujours un traitement commençant par la moelle de dix jours pendant l'été, et de douze jours pendant l'hiver, et finissant par la moelle de deux jours pendant la saison chaude et par celle de trois jours pendant l'hiver, et répétant la série deux ou trois fois suivant la gravité des morsures.

« Il est bon de faire remarquer que, à Varsovie, nous désséchons les moelles à la température de 16°-18° centigrades environ, et que, dans ces conditions, elles conservent leur virulence plus forte que celles qui sont conservées à 23°, comme on le fait d'ordinaire.

« Avec la méthode que nous venons de rapporter, seize mois se sont écoulés sans que nous ayons eu un seul insuccès.

« Il faut encore ajouter qu'actuellement je fais un choix très sévère parmi les personnes mordues. Je refuse le traitement aux personnes mordues par les animaux peu suspects, ou dont les habits n'ont pas de déchirures évidentes. C'est ainsi que j'ai refusé le traitement à 160 personnes qui, naturellement, sont restées en bonne santé. Les 370 personnes qui forment la dernière partie de ma statistique ont donc été mordues par des animaux certainement enragés et leurs morsures ont été aussi certainement dangereuses.

« Dans le même espace de temps, qui correspond à la dernière partie de ma statistique, 8 personnes, non traitées, ont succombé à la rage à Varsovie ou dans les gouvernements voisins. Ce nombre ne représente qu'une partie des cas de rage chez les non traités, car il ne comprend que les personnes qui se sont présentées à l'Institut avec la rage déclarée, et celles dont la mort a été signalée par les personnes mordues en même temps, et qui venaient, seulement alors, réclamer le traitement antirabique.

« L'application du traitement intensif s'est montrée non seulement inoffensive, mais encore parfaitement efficace. »

— M. A. Chabrol adresse la description et le dessin d'un moteur à air comprimé.

— M. T. Blanchon adresse une réclamation de priorité, au sujet du traitement du choléra asiatique par le bichlorure de mercure. Cette réclamation est accompagnée d'une brochure datée d'Alexandrie, 1866.

— M. Dumay adresse un mémoire sur une nouvelle manière de se servir de la boussole dans la navigation et sur diverses questions d'astronomie nautique.

— Observations de la nouvelle planète 281 Palisa et de la comète Barnard (1888, oct. 30) faites à l'observatoire d'Alger, au télescope de $0^{m},50$; par MM. Rambaud, Sy, Renaux. Communiquées par M. Mouchez.

— De l'affaissement du sol de la France. 2e note de M. le colonel Goulier, présentée par M. Bouquet de la Grye.

— Sur les chaînes de montagnes et leurs relations avec les lois de déformation du sphéroïde terrestre. Note de M. A. de Grossouvre.

— Sur les accélérations des points d'un solide tournant autour d'un point fixe et sur les centres de courbure de leurs trajectoires, par M. Ph. Gilbert.

— Sur les égalités à deux degrés. Note de M. Michel Prolov, présentée par M. Haton de la Goupillière.

— Spectre maxima de *Mira Ceti*. Note de M. J. Norman Lockyer, présentée par M. Mouchez.

— Sur les rapports mutuels des météorites et des étoiles filantes. Note de M. Stanislas Meunier, présentée par M. Janssen (1).

« A l'occasion de la Note adressée à l'Académie par M. Lockyer, sur la constitution de l'étoile variable o de la Baleine, je crois devoir faire remarquer que plusieurs astronomes semblent se laisser aller à un entraînement irréfléchi quant à la signification des météorites. On peut lire par exemple, à cet égard, le discours prononcé en 1886, à Buffalo, par M. H.-A. Newton, devant l'Association américaine pour l'avancement des Sciences.

« A la suite de la découverte de M. Schiaparelli, sur l'origine cométaire des étoiles filantes, démontrée dans des circonstances de périodicité, on a posé en fait que les météorites ne sont que des étoiles filantes arrivant au contact du sol avant la combustion intégrale qui dissipe la plupart des météores cosmiques.

« Or, c'est là une assimilation aussi gratuite que celle en vertu de laquelle, à l'époque de la chute de Lancé (1772), on identifiait le phénomène météoritique à l'explosion de la foudre. Les savants du siècle dernier se fondaient sur la grossière apparence des deux manifestations naturelles : lumière et bruit à travers les airs; aujourd'hui, on est séduit par la circonstance commune aux deux ordres de fait : le passage dans l'atmosphère de globes lumineux.

« Mais, à côté de cette analogie unique, les traits de dissemblance abondent (2). Les étoiles filantes, même les plus grosses, sont silencieuses; les bolides à météorites sont toujours extrêmement bruyants, et il n'y a aucune transition entre les deux types, ce qui doit tenir à une différence au moins dans leur état physique. En second lieu, les étoiles filantes sont périodiques et les météorites ne le sont pas.

« Si les unes et les autres étaient deux formes d'nn même phénomène, c'est pendant les pluies d'étoiles filantes qu'il devrait y avoir le plus de chance d'observer la chute des pierres ou des fers. Or, il est remarquable que cela n'a pas lieu : jusqu'en 1885, on n'avait jamais vu de métérorite coïncider avec une averse d'étoiles. Le 27 septembre 1885, il tomba cependant à Mazapil, au Mexique, pendant une pluie estimée à 75,000 étoiles à l'heure, une masse de fer de 8 livres anglaises, ayant d'ailleurs tous les caractères ordinaires des météorites.

« Cette rareté est d'autant plus étrange, même dans l'opinion de l'indépendance absolue des deux phénomènes, qu'il tombe de temps en temps de vraies averses de météorites, donnant jusqu'à 100,000 météorites, comme on l'a assuré pour le phénomène de Pultusk, en 1869. Or, de toutes ces chutes si abondantes, non seulement aucune n'a eu lieu durant une pluie d'étoiles filantes, mais encore aucune ne s'est produite en août ou en novembre, qui sont les plus riches en débris cométaires : Knyahinva est du 9 juin; l'Aigle, du 26 avril; Pultusk, du 30 janvier; Mocs, du 3 février, etc. On ne voit pas pourquoi, d'une manière fortuite, il n'y aurait pas coïncidence des deux ordres de phénomènes; tellement que si, après l'indépendance tant de fois constatée, il arrivait qu'un jour une averse de météorites coïncidât avec une grande pluie d'étoiles filantes, on n'aurait aucun droit d'en conclure l'identité de nature et d'origine.

« Il est vrai qu'on pourrait essayer d'appliquer la non-concomitance des étoiles filantes et des météorites, en insinuant que les unes et les autres dérivent d'un même tout, mais que, comme elles ont des dimensions fort différentes, un triage s'est réalisé entre elles. Mais alors les éléments grossiers ainsi triés et qui sont les météorites, devraient manifester, de leur côté, une périodicité qui, pour être différente, ne devrait pas être moins manifeste que celle des étoiles filantes.

(1) Cette note avait été adressée à l'Académie dans la séance du 12 novembre.

(2) Il ne faut pas, en effet, insister sur les résultats de l'analyse spectrale, qui montrent, dans les gaz qu'on dégage des météorites, la même composition générale que dans la substance des comètes; car cette conformité est commune à tous les corps faisant partie de notre monde astronomique.

« En tous cas, si la communauté d'origine des deux ordres de météores, même supposée réelle, ne se traduit par aucune circonstance constatable, il ne reste aucun motif de l'admettre. La plupart des astronomes qui discutent ces questions n'ont pas étudié en détail la structure des divers types de roches cosmiques. Les conditions extraordinairement complexes que suppose, par exemple, la constitution intime du célèbre fer de Pallas, sont absolument incompatibles avec la supposition d'une origine cométaire, et cet argument dispenserait d'en chercher d'autres.

« Convaincus que nous sommes de l'unité de substance des étoiles filantes et des comètes, nous persistons à voir dans le phénomène météoritique un ordre de faits parfaitement distincts et dont la théorie n'est pas touchée par la dernière communication de l'astronome anglais. »

— Tension de diverses vapeurs. Note de M. Ch. Antoine.

— Sur la décomposition des sels haloïdes d'argent sous l'influence de la lumière. Note de M. F. Griveaux, présentée par M. Lippmann.

« Il résulte des recherches que j'ai entreprises depuis plusieurs années, que la décomposition des sels haloïdes d'argent, provoquée par la lumière, peut être considérée comme une dissociation, telle que la produit la chaleur. On observe, en effet, particulièrement avec l'iodure d'argent, les faits suivants :

« 1° Si l'on fait tomber un faisceau de lumière, de manière à l'éclairer complètement, sur l'une des deux lames d'argent recouvertes d'une couche d'iodure d'argent et placées dans une auge contenant un liquide, il se développe une force électromotrice qui, au bout d'un certain temps, acquiert une valeur maximum;

« 2° Si l'on fait circuler, d'une façon continue, dans l'auge, des dissolutions d'iode de concentrations différentes, les lames iodurées restant identiques, on trouve que la valeur maximum de la force électromotrice, développée par la lumière éclairant la totalité de l'une des lames, diminue progressivement à mesure que la concentration de la liqueur augmente. Il existe toujours une dissolution dont la concentration est telle que la force électromotrice qui s'y rapporte soit nulle. Il en est de même pour toutes les dissolutions de concentrations plus grandes;

« 3° Si l'on place successivement l'auge à des distances plus grandes de la source lumineuse, de manière à faire décroître la température actinique de la lame totalement éclairée, on constate que la concentration de la liqueur circulant dans l'auge, à laquelle se rapporte la force électromotrice, de valeur nulle, va en diminuant de plus en plus;

« 4° On dispose l'auge à une distance D de la source, et l'on y fait circuler la dissolution de concentration c pour laquelle la force électromotrice est égale à o. Si l'on rapproche progressivement l'auge de la source lumineuse, il se développe une force électromotrice qui prend des valeurs régulièrement croissantes. Si on l'arrête à la distance d de la source, la force électromotrice atteint la valeur qu'elle aurait prise si l'on avait, initialement placé l'auge à la distance d de la source.

« Inversement, l'auge étant placée à une distance telle de la source qu'il y ait développement de force électromotrice avec la dissolution employée et qu'on l'en éloigne graduellement, la force électromotrice décroît d'une manière continue et devient nulle à la distance à laquelle il aurait fallu initialement placer l'auge pour obtenir une force électromotrice égale à o, avec la dissolution employée;

« 5° Si l'on opère avec des lames identiques, l'auge étant placée à une distance invariable de la même source, on trouve que, en faisant circuler dans l'auge une dissolution de concentration c, on obtient une force électromotrice de valeur f, et, en employant une dissolution de concentration c', une force électromotrice de valeur f'.

« Si, dans le premier cas, on substitue à la circulation de la liqueur de concentration c celle de la liqueur de concentration c', on voit la force électromotrice varier d'une manière continue de f à f'.

« Réciproquement, dans le second cas, si l'on substitue à la circulation de la liqueur

de concentration c' celle de la liqueur de concentration c, on voit encore la force électromotrice varier d'une manière continue de f' à f;

« 6° Lorsque, après avoir laissé se développer jusqu'à sa valeur maximum la force électromotrice produite dans une dissolution de concentration déterminée, on arrête la circulation de cette dernière, la force électromotrice prend des valeurs lentement et régulièrement croissantes. Si l'on rétablit la circulation de la dissolution à travers l'auge, la force électromotrice décroît lentement et d'une manière continue, jusqu'à ce qu'elle se soit fixée à sa valeur primitive.

« Dans le premier cas, l'accroissement de force électromotrice est la conséquence de la diminution progressive de la concentration résultant de la décomposition de l'eau par l'iode, sous l'influence de la lumière. Cette diminution de concentration est d'ailleurs rendue visible par la décoloration de la dissolution;

« Dans le second cas, la diminution de la force électromotrice résulte de l'accroissement de concentration de la dissolution, déterminé par le rétablissement de la circulation;

« 7° Les mêmes faits s'observent avec le bromure et le chlorure d'argent. Seulement, dans les mêmes conditions d'expérience, la concentration de la dissolution, à laquelle se rapporte la force électromotrice nulle, dépend de la nature du sel sensible. »

— Chlorhydrates de benzidine; leur dissociation par l'eau. Note de M. P. Petit, présentée par M. Berthelot.

— Sur un horizon à *Trinucleus* du Glauzy (Hérault). Note de M. De Rouville, présentée par M. Hébert.

— M. L. Joubin demande l'ouverture d'un pli cacheté qui a été déposé par lui le 22 octobre dernier, et inscrit sous le n° 4,334. Le pli est ouvert en séance par M. le Secrétaire perpétuel. Il contient une « Note sur les ravages causés chez les Sardines par un crustacé parasite ». La description est inscrite au *Compte rendu*, ainsi que tout le texte du paquet cacheté.

— M. Daubrée présente à l'Académie une Carte représentant l'itinéraire suivi par M. Joseph Martin, des bords de la Lena aux monts Stanovoï et au fleuve Amour.

« Cette carte, à l'échelle de 1/168,000 (quatre verstes par pouce), a été exécutée à la section de l'état-major général russe en 1885 et 1886, en utilisant les données recueillies par M. Joseph Martin dans ses pénibles voyages de 1883 et 1884. Les seize feuilles, accompagnées d'un tableau d'assemblage, indiquent le relief d'un sol au moyen de courbes horizontales. Des couleurs conventionnelles représentent les essences dominantes des forêts.

« Sur ce long itinéraire, franchi avec un courage digne d'éloges, plus de 2,000 kilomètres n'avaient pas été jusqu'alors explorés, et M. Martin a fourni à leur égard des altitudes et d'autres notions géographiques exactes.

« Une série de roches, au nombre de plus de 800, a été rapportée et offerte au Muséum, ainsi qu'une précieuse collection de minerais d'or provenant des mines de Vitim, de Nacktouiskaïa et de Nertschink. D'après l'examen qu'en a fait M. Stanislas Meunier, autant que le permet l'absence de renseignements relatifs à leur gisement, ces roches appartiennent à des catégories très diverses. Une place à part peut être faite aux roches éruptives, et spécialement aux roches amphiboliques dont cette collection renferme des types remarquables.

« La traversée des monts Stanovoï entre les mines d'or de Vitim et le fleuve Amour coupe, entre autres massifs, des couches d'apparence houillère comprenant des schistes avec calamites, de la houille, des marbres noirs et gris et des trapps pyriteux.

« En Transbaïkalie, entre Irkoutsk et Tchita, la série des roches granitiques est traversée par un ensemble de roches volcaniques, andésites et wackes en partie à l'état amygdaloïde; des roches analogues, ainsi que de vraies basaltes, ont été trouvés

par M. Martin bien plus à l'est, sur les bords de l'Oussouri, côte sibérienne de la mer du Japon.

« Un exemplaire complet de cette Carte est offert par M. Martin à l'Académie. »

— M. Daubrée présente à l'Académie, de la part de M. Arthur Issel, une relation du tremblement subi en 1887, en Ligurie (*il terremoto del* 1887 *in Liguria*), avec quatre planches hors texte et une carte.

« Chargé d'une enquête par le gouvernement d'Italie, M. Issel n'a rien négligé pour mener à bien la tâche qui lui était confiée. Après avoir exposé la constitution géologique de la Ligurie occidentale, qu'il a tant contribué à faire connaître, il a repris l'étude des principaux tremblements de terre qui se sont fait sentir dans la Ligurie et les Alpes maritimes, et dont il a retrouvé les dates. Il arrive à cette conclusion, que l'aire séismique du 23 février 1887 est sensiblement celle des ébranlements du 23 février 1818, du 9 septembre 1828 et du 26 mai 1831.

« Arrivant au tremblement de terre du 23 février 1887, M. Issel résume les circonstances essentielles : signes précurseurs au moment de la première secousse, ses allures, sa durée et sa direction; observations faites dans les phares; phénomènes magnétiques concomitants; influence sur les animaux; propagation des ondes séismiques à travers les eaux de la mer et le sol; secousses consécutives à la principale; distribution géographique des dommages; forme et extension de l'aire principale; interprétation des phénomènes. Une carte, à l'échelle de 1/200,000, représente les directions dominantes des secousses, l'intensité plus ou moins grande des dommages éprouvés, les fractures anciennes, failles et filons, les sources minérales chaudes et froides; les axes séismiques apparents à la surface.

« Le nombre des morts s'est élevé à 597 pour la province de Porto-Maurizio et à 38 pour celle de Gênes, à 474 blessés pour la première et à 81 pour la seconde. Quant aux dommages matériels, ils ont été évalués à plus de 13 millions de livres pour les deux circonscriptions, à peu près également éprouvées, de Porto-Maurizio et de San-Remo, et à 2,281,000 livres pour la province de Gênes. »

A quatre heures un quart, l'Académie se forme en Comité secret.

Comité secret. — La Section d'Économie rurale, par l'organe de *M. Schlœsing*, en l'absence du Doyen, *M. Peligot*, présente la liste suivante de candidats à la place devenue vacante par le décès de *M. Hervé-Mangon.*

En première ligne . . . . M. Duclaux.

En deuxième ligne, ex æquo *et par ordre alphabétique.* { M. Chambrelent. M. Muntz.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à six heures.

Séance du 26 novembre. — M. Pasteur, en présentant à l'Académie, au nom de S. M. *dom Pedro*, Associé étranger, une collection de photographies et une Note relative à la statistique du traitement de la rage au Brésil, s'exprime comme il suit :

« Je suis chargé par S. M. l'Empereur du Brésil de déposer sur le Bureau de l'Académie une suite de douze photographies d'une très belle exécution, représentant l'établissement antirabique que l'Empereur a fait construire à Rio-Janeiro, sous le nom d'*Institut Pasteur*.

« La vue des laboratoires, de leurs annexes, de la salle des inoculations, du chenil, de la lapinerie, du four crématoire pour les animaux, de l'habitation du Directeur au milieu d'un beau jardin aux plantes tropicales, feraient envie à beaucoup de savants d'Europe.

« Tout cela témoigne, une fois de plus, de la protection éclairée que Sa Majesté accorde à la Science et à ses applications.

« J'ai l'honneur de présenter également, de la part de S. M. dom Pedro, la statis-

tique du traitement de la rage dans l'établissement dont il s'agit, depuis le 9 février 1888, jour de sa prise de possession, jusqu'au 2 octobre dernier.

« Sur un total de 149 personnes mordues, qui se sont présentées à l'Institut de Rio, 69 seulement ont été retenues au traitement, parce que toutes les autres, pour des raisons diverses, notamment parce que les chiens mordeurs n'étaient pas enragés, n'ont pas eu à subir les inoculations préventives.

« Sur les 69 mordues par des chiens reconnus enragés, 1 a succombé à la rage dans le cours du traitement. C'était un enfant gravement mordu au front, qui a été pris de rage le 23e jour après sa morsure. « Le traitement est resté incomplet à cause de la « courte durée de l'incubation de la maladie et aussi parce que l'enfant n'a pas été « présenté à l'Institut *dix fois en 23 jours*. Ce cas ne doit pas être compté dans la sta- « tistique. »

« Trois autres enfants, ajoute la statistique envoyée par Sa Majesté, qui avaient reçu des morsures multiples par le même chien, mais ont subi le traitement complet, sont restés bien portants. A la date du 2 octobre dernier, l'accident remontait déjà à cinq mois et demi.

« L'Institut antirabique de Rio-Janeiro est dirigé par le Dr Ferreira dos Santos, qui n'est pas resté moins d'une année à étudier à Paris la méthode de prophylaxie de la rage, avec un zèle et une assiduité auxquels je me plais à rendre hommage, et qui comptent sans nul doute pour beaucoup dans le succès remarquable de ses traitements antirabiques. »

— Sur la difficulté d'obtenir la latitude exacte de l'Observatoire de Paris. Note de M. Mouchez.

— Sur la traction des bateaux par câble télodynamique. Note de M. Maurice Lévy.

— Nouvelles expériences sur le dosage de l'azote dans les terres végétales, par MM. Berthelot et G. André.

Dans cette Note, les auteurs décrivent les précautions qu'il faut prendre pour empêcher l'enrichissement ou l'appauvrissement en azote d'une terre dont on veut avoir la composition exacte.

M. de Quatrefages, en qualité de Président de la Société Philomathique, fait hommage à l'Académie du volume que cette Société vient de publier à l'occasion de son centenaire, et s'exprime comme il suit :

« — La Société Philomathique a eu de très modestes débuts. Elle ne fut d'abord que la réunion de six jeunes amis, qui se réunissaient périodiquement pour se communiquer ce qu'ils trouvaient de plus marquant dans les ouvrages traitant des sciences très diverses dont chacun d'eux s'occupait spécialement. Ce nombre grandit peu à peu et la Société se constitua. Lorsque vinrent les mauvais jours de la Révolution, lorsque toutes les Académies et Sociétés savantes furent abolies, la Société Philomathique resta seule et continua ses séances. Elle devint ainsi un centre autour duquel vinrent se grouper presque tous les hommes éminents ou illustres qui ont fondé les sciences modernes. Aussi régna-t-elle sans partage sur tout notre monde savant.

« Lorsque les Académies furent reconstituées et que l'Institut fut créé, la Société Philomathique dut passer au second rang; mais elle conserva une très grande importance, et presque toujours on passait par elle avant d'arriver à l'Institut.

« Aujourd'hui, elle a accompli son premier siècle d'existence; et, pour célébrer son centenaire, elle a publié le volume que j'ai l'honneur d'offrir en son nom à l'Académie.

« Ce volume, de près de 300 pages grand in-4°, est accompagné de 24 planches. Il s'ouvre par une notice où M. Berthelot a tracé, avec le savoir qu'on lui connaît, l'histoire de la Société. Il renferme trente-quatre mémoires, tous originaux, et relatifs à divers sujets des sciences mathématiques, physiques, chimiques et naturelles. Dix de ces mémoires sont dus à autant de nos confrères, parmi lesquels je me borne à nommer notre éminent Secrétaire perpétuel, M. Bertrand.

« La Société a pensé que ce livre serait un souvenir de son existence, bien préférable

à la médaille qu'elle aurait pu faire frapper; et, à coup sûr, l'Académie et tous les savants se rangeront à son avis.

— M. L. Ranvier fait hommage à l'Académie de la 2e édition de son « Traité technique d'histologie ».

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un membre de la section d'économie rurale, en remplacement de feu M. *Hervé-Mangon.*

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 56,

M. Duclaux	obtient. . .	30 suffrages.
M. Chambrelent	» . . .	26 »

M. Duclaux, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

— Sur la quatrième campagne scientifique de *l'hirondelle.* Mémoire lu par S. A. le prince Albert de Monaco.

— Sur les applications de l'électrolyse au traitement des tumeurs. Note de M. Darin, présentée par M. Janssen.

« L'électrolyse a été très souvent employée avec succès à la destruction des tumeurs, mais jusqu'à présent elle n'a reçu en France que des applications restreintes. Les cas auxquels s'applique ce traitement peuvent se grouper suivant trois catégories distinctes :

« 1° Les cas où tout autre traitement est inapplicable;

« 2° Ceux pour lesquels l'électrolyse offre des avantages particuliers sur les nombreux procédés dont dispose la chirurgie ordinaire;

« 3° Ceux enfin où les sujets refusent de se soumettre à l'instrument tranchant.

« C'est dans le but de propager l'emploi de ce mode de traitement qu'a été fondée la clinique Henry Giffard. Bien que cette clinique soit ouverte depuis moins d'un an, j'ai déjà obtenu un certain nombre de résultats intéressants. Ainsi je suis parvenu à faire disparaître :

« 1° Un carcinome très volumineux du sein gauche, chez une femme de 74 ans, pour lequel un chirurgien distingué de l'Hôtel-Dieu conseillait l'abstention;

« 2° Un squirre moins gros du sein droit, compliqué d'un engorgement ganglionnaire de l'aisselle;

« 3° Un cancer, du volume d'une orange, récidivé dans l'aisselle après deux extirpations du sein correspondant datant de huit ans, chez une femme de 70 ans extrêmement débilitée (ce cas est encore en cours de traitement);

« 4° Une tumeur dure (fibrome ou enchondrome) voisine du lobule de l'oreille;

« 5° Une hydrocèle considérable datant de quinze ans;

« 6° Une hydarthrose du genou datant de dix ans;

« 7° Un hygroma prérotulien;

« 8° Une loupe de la joue datant de dix ans;

« 9° Quelques autres tumeurs moins importantes, telles qu'une excroissance verruqueuse du dos, un milium de la paupière supérieure, etc.

« Enfin, comme application curieuse, je citerai de très nombreux faits d'épilation galvanique, offrant l'avantage d'une destruction radicale du follicule pileux sans la moindre cicatrice consécutive.

« L'effet calmant du courant continu n'est pas moins remarquable, dans toutes les affections douloureuses.

« Ces résultats ont été obtenus avec un outillage bien simple, très facile à manier et à l'aide de la pile au chlorure de zinc du système Gaiffe. »

M. Willot adresse, par l'entremise de M. Chatin, une note relative à la destruction de l'*heteodera schachtii* par le nitrate de chaux et le superphosphate de chaux.

— Sur une manière d'exprimer, au moyen des fonctions thêta d'un seul argument, les coefficients de trois systèmes orthogonaux dont un est composé des deux autres. Note de H. F. Caspary, présentée par M. Hermite.

— Sur la détermination des coefficients de dilatation aux températures élevées. Note de M. H. Le Chatelier, présentée par M. Daubrée.

« La détermination exacte des coefficients de dilatation aux températures élevées présenterait, en dehors de l'intérêt purement scientifique, une très grande importance pour les usages industriels. Le retrait des pièces moulées en fonte, les déformation et rupture des objets en acier trempé, les treissaillures des couvertes de faïence et de porcelaine dépendent directement des changements de dimensions occasionnés dans les corps solides par l'action de la chaleur. Mais les difficultés que l'on rencontre dans les expériences faites aux températures élevées ont empêché jusqu'ici d'aborder cette étude d'une façon un peu précise. Je me suis proposé de trouver une méthode d'expérimentation permettant de combler cette lacune. »

Tel est le but des recherches de l'auteur.

— Sur un électromètre astatique pouvant servir comme wattmètre. Note de M. R. Blondlot et L. Curie, présentée par M. Lippmann.

— Influence des surfaces d'eau sur la polarisation atmosphérique et observation de deux points neutres à droite et à gauche du soleil. Note de M. P.-J.-L. Soret, présentée par M. A. Cornu.

— Sur une nouvelle méthode de désinfection des mains du chirurgien. Note de MM. Jules Roux et H. Beynès, présentée par M. Ranvier.

« Depuis longtemps, de nombreuses expériences de Kummel, de Gœrtner, de Fœrster, etc., ont montré que la méthode employée ordinairement par les chirurgiens, pour se désinfecter les mains, parvient bien à tuer tous les microbes saprophytes ou pathogènes qui se trouvent normalement sur la surface de la main, mais non ceux de l'espace sous-unguéal. Après avoir essayé différents liquides, M. Fubringer, de Berlin, a intercalé un lavage à l'alcool à 80° entre le lavage au savon et le lavage au sublimé. Par l'emploi de l'alcool, l'aseptie de l'espace sous-unguéal est assurée, grâce, semble-t-il, au *mouillage complet* que ce liquide réalise. Il nous a paru intéressant de contrôler ces procédés.

Bien que de nos expériences, il résulte que la méthode de Fubringer ne réalise pas encore la perfection, nous croyons cependant que vu que la suffisance de l'ancien procédé, bien démontré par nous et par d'autres, les chirurgiens se trouveront bien de l'emploi de cette méthode, principalement dans la chirurgie abdominale et gynécologique, *étant donné surtout qu'au cours d'une opération l'espace sous-unguéal n'est jamais soumis à un frottement si énergique que le réclament des expériences de laboratoire et a ainsi moins de chances de perdre les germes nuisibles qu'il contient.* »

— Les entomophtorées et leur application à la destruction des insectes nuisibles. Note de M. Charles Brongniart, présentée par M. Chatin.

« L'organisation et la biologie des entomophthorées nous ont été révélées par de savants botanistes, Cohn, Brefeld, Nowakowski, etc. En France, M. Giard a fait connaître, à plusieurs reprises, ces formes de basidiomycètes, qui vivent en parasites sur les insectes. M. Maxime Cornu et moi avons plusieurs fois appelé l'attention des naturalistes sur ces curieux cryptogames qui détruisent fréquemment sous forme d'épidémies véritables, des insectes de divers ordres.

« Cette note a pour but d'appeler l'attention sur ce fait que ces champignons microscopiques sont très répandus dans la nature, qu'ils amènent la destruction normale, certaine et rapide d'un grand nombre d'insectes nuisibles dont on cherche vainement à se débarrasser par des moyens coûteux et souvent peu pratiques.

« Depuis longtemps, et particulièrement cette année, les criquets ont causé dans notre colonie d'Algérie de véritables désastres qui ont ému le gouvernement; mais nos espèces françaises ont été également très abondantes et ont occasionné des dégâts importants dans les prairies.

« A Bézu-Saint-Éloi (Eure), il m'a été possible de constater, depuis la fin d'août jusqu'au mois d'octobre, des quantités considérables d'acridiens d'espèces variées, atta-

quées et détruites par un *entomophthora* qui paraît devoir être rapproché d'une espèce décrite déjà par Sorokin en 1880 sous le nom de *E. colorata*, dont ce botaniste signalait la présence sur l'*acridium biguttatum;* mais, comme le nom l'indique, l'espèce de Sorokin est colorée, tandis que celle que nous avons observée ne l'est pas; elle paraît être *E. grylli* (Fredenois).

« Tout récemment M. Roland Thaxter a publié un mémoire important où il décrit toutes les formes d'entomophthorées trouvées aux États-Unis.

« Tous les criquets sont attaqués rapidement par ces champignons. Ils deviennent lourds d'abord, puis grimpent péniblement le long des brins d'herbe, et, s'y cramponnant fortement, meurent au bout de vingt-quatre heures environ.

« Les *entomophthora* ont été trouvés sur ces insectes sous deux formes, considérées autrefois comme deux genres distincts, *empusa* et *tarichium*. Les *empusa* fructifient à l'intérieur du corps en produisant des spores conidiales. Les *tarichium* sont des oospores qui se forment à l'intérieur même du corps de l'insecte; elles nous intéressent beaucoup plus ici, parce qu'elles sont durables. On peut les récolter en été et en automne, les conserver pendant l'hiver et les semer au printemps suivant.

« On semblait croire que chaque espèce d'*entomophtora* était spéciale à une espèce d'insecte. Or, ayant pris l'*entomophthora calliphora* (Giard), forme *tarichium*, sur la grosse mouche à viande (*calliphora vomitoria*), l'ayant semé sur une chenille de sphinx, sur une guêpe, une abeille et une larve de ténébrion (ver à farine), insectes d'ordres bien différents, il fut possible d'obtenir le développement du cryptogame qui fit périr les individus infestés. Tous contenaient des EMPUSA, *variant un peu de forme suivant l'insecte*, ce qui est un fait digne de remarque.

« On a essayé de détruire les insectes nuisibles avec de la pébrine ou même de la levure de bière, mais sans résultats pratiques; tandis que les *entomophthora* peuvent être multipliés, et il semble que l'on pourrait en semer sur des insectes communs et qu'on peut se procurer en quantités considérables, sans aucun frais, sur les larves de mouches, sur de vulgaires asticots. Ceux-ci, tués par le cryptogamme, seraient séchés, pulvérisés, et serviraient à couvrir les champs aussi facilement qu'on les recouvre d'engrais chimiques, aussi facilement qu'on les ensemence. Les spores durables (*tarichium*) ainsi répandues par milliers pourraient détruire les insectes redoutables pour les agriculteurs. Et ce n'est pas une simple hypothèse, car Brefeld a prouvé qu'il suffit d'arroser la chenille de la piéride du chou avec de l'eau dans laquelle on a dilué les spores de l'*E. sphærosperma* pour infester ces cheniles.

« En présence des dégâts formidables causés par les acridiens en Algérie, il m'a paru utile d'insister sur les services que peuvent rendre ces champignons parasites. Il serait à souhaiter qu'on donnât les moyens d'expérimenter, et nous sommes persuadé qu'il serait possible de créer de véritables usines d'*entomophthora* pour la destruction des insectes nuisibles. Des naturalistes bien connus sont également de cet avis; MM. Giard et Laboulbène ont appelé récemment l'attention sur ces cryptogames. »

— Sur une bactériocécidie ou tumeur bacillaire du pin d'Alep. Note de M. PAUL VUILLEMIN, présentée par M. Duchartre.

— Sur l'hermaphrodisme parasitaire et le polymorphisme floral du lychnis divira. Note de M. CINT MAGNIN, présentée par M. Duchartre.

— Un nouveau problème de la géologie provençale. Pénétration de marnes irisées dans le critacé. Note de M. MARCEL BERTRAND, présentée par M. Daubrée.

— M. BOUQUET DE LA GRYE présente à l'Académie, de la part du contre-amical Teffé, cinq brochures publiées en langue portugaise, sur l'hydrographie et l'art nautique au Brésil.

— A 4 heures 1/2 l'Académie se forme en Comité secret.

Séance du 3 décembre.— M. Tisserand, en présentant à l'Académie le tome Ier de son « Traité de mécanique céleste », s'exprime en ces termes :

« Ce volume traite de la théorie générale des perturbations, par la méthode de la variation des constantes arbitraires, méthode très simple en théorie, et qui, du reste, a été appliquée constamment avec succès par Le Verrier à toutes les anciennes planètes. On y trouvera, en outre, un résumé de certains travaux de Lagrange, Cauchy, Bessel et Hansen, qui, tout en ne présentant pas avec le sujet principal une connexion nécessaire, ne sont pas moins très importants dans un grand nombre de questions.

« Un chapitre spécial a été consacré à la découverte de Neptune.

« Le tome II traitera de la figure des corps célestes et de leurs mouvements de rotation.

« Enfin, le tome III sera consacré aux théories des satellites, en particulier à celle de la lune, et à l'exposition des méthodes de Hansen pour la détermination des perturbations des astéroïdes. Plusieurs points importants de ces méthodes ont d'ailleurs été déjà exposés dans le tome Ier. »

— Sur les satellites de Mars. Note de M. H. Poincaré.

— Sur la préparation des sulfures de calcium et de strontium phosphorescents; par M. Edmond Becquerel.

« Les phénomènes de phosphorescence montrent que la présence de très faibles proportions de certains composés suffit, lors de la préparation des différents sulfures alcalino-terreux, pour modifier la couleur, l'intensité, ainsi que la durée de la lumière émise après l'influence préalable du rayonnement lumineux. Ces modifications dépendent, non seulement de la nature des corps mélangés, mais encore de celle du sulfure phosphorescent lui-même.

« Ainsi j'ai fait voir depuis longtemps que, si, lors de la préparation du sulfure de calcium au moyen de la calcination d'un mélange de coquilles déjà calcinées et de soufre, on ajoute une petite quantité d'un composé de manganèse (1 à 2 pour 100 de peroxyde de manganèse), on obtient une matière douée d'une belle phosphorescence jaune (1); le persulfure de potassium ordinaire, dans les mêmes conditions, donne à la masse calcinée la propriété d'émettre une vive lumière verte (2), et, comme l'a montré M. A. Verneuil (3), quelques traces d'un composé de bismuth permet d'obtenir un sulfure phosphorescent bleu doué d'une grande persistance de l'impression produite par la lumière; d'autres composés exercent une action qui, bien que n'étant pas aussi accentuée, n'en est pas moins manifeste.

« Ayant été conduit, dans ces derniers temps, à reprendre la préparation de ces différents sulfures, j'ai pu reconnaître que quelques-unes de ces substances additionnelles, employées seules, ne produisent pas d'effet appréciable et que la présence simultanée de plusieurs d'entre elles est quelquefois nécessaire pour la préparation de matières vivement lumineuses.

« Quand on calcine avec du soufre du carbonate de chaux, aussi pur que possible, on obtient un sulfure de calcium qui, bien que faiblement lumineux dans le phosphoroscope, n'offre pas de persistance appréciable quand on l'expose à la lumière et qu'on le rentre dans la chambre noire. M. Verneuil a constaté ce fait dans la note citée plus haut. Mais, si l'on ajoute au carbonate de chaux, avant sa calcination, quelques traces de carbonate de soude ou d'un sel de soude (chlorure de sodium ou autre), alors le sulfure de calcium présente une émission lumineuse verte, vive et persistante, après l'action du rayonnement lumineux. D'un autre côté, si l'on se bornait à ajouter quelques traces d'un composé de manganèse ou de bismuth au carbonate de chaux pur, on n'aurait, après la calcination avec le soufre, que des sulfures peu ou même point lumineux,

---

(1) E. Becquerel, *La lumière, ses causes et ses effets*, t. 1, p. 260, 1867.

(2) *Ibid.*, t. 1, p. 236; *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. 4 (1859).

(3) *Comptes rendus*, t. 103, p. 600 (1886).

tandis que ces mêmes mélanges étant additionnés de carbonate de soude (1/2 à 1 pour 100) donnent les matières si brillantes, jaunes ou bleues.

« La lithine agit sur le carbonate de chaux à la manière de la soude même plus vivement qu'elle, et l'on peut obtenir, en calcinant du carbonate de chaux avec quelques centièmes de carbonate de lithine, sans addition de carbonate de soude, une matière très vivement lumineuse verte (1). La potasse, si elle est aussi pure que possible, a paru ne donner que très peu d'effets et peut-être son action est-elle due en partie à la soude qu'elle peut contenir.

« On peut conclure de ce qui précède que la présence de la soude ou d'un composé alcalin est nécessaire pour que l'addition de substances telles que des sels de manganèse ou de bismuth au carbonate de chaux pur avant sa calcination avec du soufre développe tout le pouvoir que possèdent ces derniers de donner au sulfure de calcium la propriété de luire avec une nuance déterminée.

« On se rend compte, d'après cela, du motif pour lequel les sulfures de calcium phosphorescents préparés avec des coquilles préalablement calcinées n'ont pas besoin de cette addition de sels de soude pour donner des sulfures très phosphorescents, puisque ces coquilles contiennent naturellement ces composés à l'état de mélange. Il est probable également que les différentes préparations faites avec des échantillons de calcaire d'arragonite et de gypse de diverses provenances, et qui, d'après mes anciennes recherches, donnent des émissions lumineuses de couleurs différentes, ne présentent ces effets qu'en raison des matières étrangères que ces minéraux naturels renferment, quoique parfois seulement en très petite quantité.

« Le sulfure de strontium obtenu au moyen du carbonate pur subit des modifications du même genre que le sulfure de calcium préparé à l'aide du carbonate de chaux, mais peut-être moins vivement. Si le carbonate de strontiane est exempt de soude et préparé par la précipitation d'un sel de strontiane pur par le carbonate d'ammoniaque également pur, puis lavé pendant très longtemps, alors, après sa calcination avec du soufre, on obtient un sulfure faiblement lumineux bleu verdâtre, comme je l'ai indiqué il y a longtemps (2). Mais si, comme je l'ai montré également, on prépare le carbonate de strontiane au moyen du carbonate de soude, on a le sulfure de strontium lumineux vert; malgré les lavages répétés du carbonate de strontiane, il est probable qu'il reste encore assez de carbonate de soude dans la masse pour produire cet effet. On obtient du reste le même résultat en ajoutant quelques traces de carbonate de soude ou d'un sel de soude au carbonate de strontiane pur avant sa calcination avec le soufre.

« La lithine se comporte à l'égard du carbonate de strontiane comme à l'égard du carbonate de chaux et peut donner des produits plus vivement phosphorescents que la soude; il suffit d'ajouter 2 pour 100 de carbonate de lithine au carbonate de strontiane pur avant sa calcination avec le soufre pour avoir un sulfure phosphorescent vert très brillant.

« Les nouvelles préparations faites avec le carbonate de baryte feront l'objet d'une autre communication.

« Les composés phosphorescents dont il vient d'être question ont été obtenus au laboratoire de physique du Conservatoire des arts et métiers par M. Peignot, qui, depuis plusieurs années, se livre avec le plus grand soin à leur préparation et qui m'a aidé obligeamment dans ces recherches. »

— M. Daubrée présente à l'Académie, de la part de S. M. dom Pedro, associé étranger, la photographie d'un fragment poli du fer météorique ou holosidère de Bendego (Brésil).

Cette météorite, découverte en 1784 au milieu de vastes forêts vierges, était en partie

---

(1) *Comptes rendus*, t. 103, p. 1101. M. Strohl a observé déjà l'influence que peut avoir le carbonate de lithine dans la préparation du sulfure de calcium.

(2) *La lumière*, t. 1, p. 233.

enfoncée dans le sol. L'année suivante, elle fut transportée, au prix de grands efforts, sur un chariot que traînaient 140 bœufs et abandonnée à cent cinquante pas plus loin, dans le lit du ruisseau de Bendego, localitée située au nord-ouest de la province de Bahia, où, en 1811, Mornay la vit encore reposant sur son chariot. Plus tard, Sprix et Martens la trouvèrent à la même place. Elle mesure à peu près 2 mètres suivant sa longueur, avec $1^m,10$ et $0^m,90$ dans ses deux autres dimensions. Son poids dépasse 5,600 kilogs.

L'intérêt de cette masse, évidemment d'origine extraterrestre, était de nature à faire désirer vivement de la soustraire à un abandon si complet.

L'entreprise vient de se réaliser, grâce aux encouragements de Sa Majesté l'empereur et à une dépense de plus de 100,000 francs.

Arrivé à Rio-de-Janeiro au mois de juillet dernier, le précieux bloc est exposé aux regards du public, à l'arsenal de la marine, en attendant qu'il soit transféré au musée national où il restera définitivement.

« Postérieurement à l'analyse très sommaire que Wollaston et Mornay ont donnée de l'holosidère de Bendego, d'autres analyses y ont signalé, à part la présence du fer et du nickel, celle du carbone, du silicium ou de la silice, de l'aluminium et du manganèse. On peut espérer qu'un savant brésilien, utilisant les matériaux dont il dispose actuellement, complétera les recherches antérieures. »

— Sur les invariants des équations différentielles. Note de M. E. Goursal, présentée par M. Darboux.

— Sur l'application des fonctions théta, d'un seul argument, aux problèmes de la rotation. Note de M. F. Caspary, présentée par M. Hermite.

— Théorème général concernant les courbes algébriques planes. Note de M. G.-B. Guccia, présentée par M. Halphen.

— Sur la détermination exacte des positions réciproques de l'extrémité de la bielle et de la manivelle, et sur une épure de distribution tenant compte de l'obliquité des bielles. Note de M. F. Dubost, présentée par M. H. Poincaré.

— Sur les eaux noires des régions équatoriales. Note de MM. A. Muntz et V. Marcano, présentée par M. Schlœsing.

« Il existe, dans les régions équatoriales de l'Amérique du Sud, des cours d'eau qui ont les eaux noires (*aguas negras*). Des affluents importants de l'Orénoque et de l'Amazone se trouvent dans ce cas. Les habitants de ces contrées font une grande différence entre les eaux noires et les eaux blanches, et ont l'habitude de classer les rivières d'après leur couleur.

« Les voyageurs qui ont pu observer ce singulier phénomène en ont été vivement frappés; A. de Humboldt a fait sur ce sujet de nombreuses observations. Vues en grandes masses, dit l'illustre voyageur, ces eaux paraissent brunes comme du café ou d'un noir verdâtre; dans l'ombre elles sont noires comme du marc de café. Placées dans un verre, elles ont une couleur d'un brun jaunâtre plus ou moins foncé; malgré cette coloration, elles ont une grande limpidité. « Ce sont les eaux les plus belles, les plus « claires, les plus agréables au goût. » On les boit de préférence.

« Leur faune est différente de celle des eaux blanches: les rochers qui les bordent restent blancs, alors que ceux qui sont baignés par les eaux blanches noircissent; elles ne communiquent pas leur couleur aux eaux blanches avec lesquelles elles se mêlent.

« La cause de la coloration de ces eaux est restée inexpliquée. L'un de nous (M. Marcano), dans une exploration récente du haut Orénoque, a pu observer les eaux noires et constater la scrupuleuse exactitude des faits signalés par A. de Humboldt. Nous avons cherché dans la composition chimique l'explication de ces propriétés.

« La région où l'on rencontre ces eaux est de formation granitique, couverte de la végétation luxuriante des tropiques. L'échantillon examiné est arrivé au laboratoire environ deux mois après avoir été prélevé; il avait conservé sa couleur, une saveur franche et agréable, une parfaite limpidité.

« L'analyse de cette eau a montré qu'elle renfermait par litre 0 gr. 028 d'une matière organique constituée presque en totalité par ces acides bruns, mal définis, qui se produisent dans les tourbières. Cette eau a une réaction acide qui s'accentue avec la concentration, jusqu'à devenir très sensible au goût. On n'y trouve point de chaux (moins de 0 gr. 001 par litre); la matière humique est donc à l'état libre. Les nitrates sont totalement absents. Les autres matières minérales sont très peu abondantes; leur somme ne dépasse pas 0 gr. 016 par litre; elles sont formées de silice, d'oxydes de fer et de manganèse, d'alumine, de potasse avec des traces d'ammoniaque.

« L'origine de ces eaux et leur composition nous permettent de donner l'explication de leur couleur et de leurs propriétés.

« Ces eaux se sont colorées en dissolvant les acides humiques libres, formés par la décomposition de la matière végétale, sur un sol granitique, exempt de calcaire. Elles ressemblent, sous ce rapport, aux eaux qui s'écoulent des tourbières. La coloration persiste pour cette raison que, en l'absence de calcaire et malgré l'aération, les phénomènes de la nitrification et par suite la combustion de la matière organique ne peuvent pas se produire, comme le montre l'absence complète des nitrates.

Les eaux noires ne colorent pas les eaux blanches avec lesquelles elles se mélangent, parce que le calcaire contenu dans ces dernières sature l'acidité libre. La nitrification et la destruction simultanée de la matière carbonée se produisent alors rapidement, sous l'influence de la température élevée des eaux (27° à 28°, de Humboldt).

« Malgré la forte proportion de matière organique qu'elles renferment, elles ne se corrompent pas, à cause de leur acidité et de leur aération, qui empêchent les phénomènes réducteurs de s'y produire.

« Les rochers qu'elles baignent ne se colorent pas comme ceux qui bordent les eaux blanches, parce que leur acidité s'oppose au dépôt des oxydes de fer et de manganèse.

« La coloration esr donc attribuable à une matière organique; elle n'est pas le résultat d'un jeu de lumière; mais, si la composition chimique en est la cause première, son intensité doit être attribuée à des phénomènes de réflexion, produits dans les couches profondes de la masse liquide. »

— Sur les acétates benzoïques de la mannite et de ses homologues; action décomposante de l'aldéhyde benzoïque. Note de M. J. Meunier, présentée par M. Troost.

— Action du sulfure de carbone sur les argiles : production de l'oxysulfure de carbone. Note de M. Armand Gautier, présentée par M. Friedel.

« J'ai été amené par une suite de considérations sur lesquelles je me propose de revenir, et qui sont relatives à l'origine des éléments minéralisateurs des eaux thermales, à essayer de produire l'oxysulfure de carbone en faisant agir au rouge vif les vapeurs de sulfure de carbone sur les silicates naturels, en particulier sur les argiles. Ces essais ont réussi et me permettent de publier aujourd'hui une méthode qui seule peut fournir le gaz oxysulfure de carbone COS à l'état de pureté et en grande quantité à la fois.

« Le procédé que je propose fournit ce gaz abondamment et rapidement. On remplit soigneusement un gros tube de porcelaine avec du kaolin préalablement calciné et séché au rouge naissant. L'appareil, placé dans un bon fourneau, peut être porté au rouge blanc, grâce à un mélange de coke et de charbon de cornue. L'air ayant été préalablement chassé par un courant d'acide carbonique, on fait passer sur le kaolin un courant de vapeurs de sulfure de carbone sec. Il sort du tube de porcelaine un mélange gazeux composé d'une trace d'acide sulfhydrique, de 1/100 environ d'acide carbonique, de 60 à 64 pour 100 d'oxysulfure de carbone, de 35 à 39 pour 100 d'oxyde de carbone, le tout mêlé à l'excès des vapeurs de l'acide sulfocarbonique. Ces gaz s'enrichissent en oxyde de carbone si la température vient à baisser, en oxysulfure si elle monte. — Suivent les procédés de purification assez laborieux.

— Sur l'acétone dioxéthylée. Note de MM. E. Grimaux et L. Lefèvre, présentée par M. Friedel.

— Transformation du terpylène en un menthène. Note de MM. G. Bouchardat et J. Lafont, présentée par M. Berthelot.

Sur la phtalimidine et la méthylphtalymidine. Note de M. Ph. Barbier, présentée par M. Berthelot.

— Action des inhalations du chlorure d'éthylène pur sur l'œil. Note de M. Panas, présentée par M. Bouchard. — M. Raphaël Dubois, dans trois communications faites à la Société de biologie et à l'Institut, insiste sur le trouble de la cornée provoqué par les inhalations du chlorure d'éthylène expérimenté par lui comme anesthésique. Il ajoute que l'œil ainsi modifié serait dur et comme *glaucomateux*. M. Panas à la suite d'expériences de laboratoire sur ce sujet publie les conclusions que voici :

« 1° Que le trouble de la cornée provoqué par les inhalations du chlorure d'éthylène provient d'une infiltration séreuse du parenchyme de cette membrane ;

« 2° Que le mécanisme de l'œdème du tissu cornéen dépend de la destruction, par cet agent, de l'endothélium de la cornée, qui seul protège la cornée contre l'envahissement de l'humeur aqueuse, ainsi que Th. Leber l'a démontré par des expériences déjà anciennes.

« Dans aucune de mes expériences, je n'ai pu vérifier l'assertion de M. Raphaël Dubois : que le tissu de la cornée, avant de s'hydrotomiser, se dessèche, ni que la sécrétion de l'humeur aqueuse se trouve primitivement tarie. »

— Sur un cachalot des Açores. Note du prince Albert de Monaco, présentée pa M. A. Milnes-Edwards.

— Recherches sur le cerveau des aranéides. Note de M. G. Saint-Rémy, présentée par M. H. de Lacaze-Duthiers.

— Sur le *peroderma cylindricum* Heller, copepode parasite de la sardine. Note de M. A. Giard.

— Sur la traversée de la rivière souterraine de Bramabiau et sur la formation des canons des causes. Note de M. E. A. Martel, présentée par M. Daubrée.

— M. L. Hugo adresse une note « sur les nombres irrationnels d'Euclide ».

A 4 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

Séance du 10 décembre. — M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts transmet une ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection faite par l'Académie, de *M. Duclaux*, pour remplir la place devenue vacante, dans la section d'Économie rurale, par suite du décès de *M. Hervé-Mangon*.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. Duclaux prend place parmi ses confrères.

— M. G. Darboux fait hommage à l'Académie du deuxième et dernier fascicule du tome II de ses *Leçons sur la théorie générale des surfaces et les applications géométriques du calcul infinitésimal*.

— M. Faye présente à l'Académie l'*Extrait de la Connaissance des Temps, pour l'an* 1890, publié par le Bureau des Longitudes, à l'usage des écoles d'hydrographie et des marins du commerce.

— Observation de la comète de Faye, faites à l'Observatoire de Marseille, par M. Stephan.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, l'*Album de Statistique graphique de* 1887, présenté par M. Léon Lalanne.

— Travaux géographiques au Brésil. Note de M. L. Cruls, présentée par M. Faye, au nom de S. M. dom Pedro.

— Sur l'application des fonctions théta, d'un seul argument, aux problèmes de la rotation. Note de M. F. Caspary, présentée par M. Hermite.

— Sur une proposition générale concernant les équations linéaires aux dérivées partielles du second ordre. Note de M. Émile Picard, présentée par M. Hermite.

— Sur les caractères de convergence et de divergence des séries à termes positifs. Note de M. P. du Bois-Reymond, présentée par M. Hermite.

— Sur la rectification des cubiques planes unicursales. Note de M. L. Raffy, présentée par M. Hermite.

— Sur l'extension, à certains points, de l'une des propriétés mécaniques du centre de gravité. Note de M. A. de Saint-Germain.

— Sur les accélérations d'ordre quelconque des points d'un corps solide qui a un point fixe O. Note de M. Ph. Gilbert, présentée par M. Résal.

— De l'emploi de l'eau oxygénée pour le dosage des métaux de la famille du fer : 1° Chrome. Note de M. Adolphe Carnot, présentée par M. Friedel.

« L'eau oxygénée détermine, sur les solutions de divers métaux de la famille du fer, des réactions tantôt oxydantes, tantôt réductives, qui peuvent être mises à profit dans l'analyse chimique. Je m'occuperai successivement du chrome, du manganèse, du fer, du cobalt et du nickel.

1° *Chrome.* — L'acide chromique fournit, avec l'eau oxygénée, une réaction très remarquable, à laquelle est demeuré attaché le nom de Barreswil, consistant dans la coloration bleue qui se produit dès que l'on mélange les solutions étendues et froides des deux substances. Cette réaction est caractéristique pour l'eau oxygénée; elle l'est également pour les chromates, à la condition d'y ajouter un très léger excès d'un acide fort, pour mettre l'acide chromique en liberté.

« Cette coloration est assez fugitive; elle dure quelques minutes à peine, si la solution est presque neutre; elle disparaît au bout de quelques secondes, si elle renferme plus de 1/100 d'acide chlorhydrique ou sulfurique libre. Barreswil l'avait attribuée à la formation d'un acide perchromique instable; M. Moissan a montré qu'elle est due à une combinaison d'acide chromique et d'eau oxygénée (CrO^3,HO^2).

« J'ai reconnu que, lorsque l'eau oxygénée a épuisé son action, l'acide chromique se trouve entièrement réduit à l'état de sesquioxyde de chrome, tandis qu'une quantité correspondante d'eau oxygénée a été détruite.

« Cette réaction peut, en conséquence, fournir un moyen de dosage volumétrique soit pour l'eau oxygénée, soit pour l'acide chromique.

« En versant peu à peu une liqueur titrée de bichromate de potasse dans une solution étendue d'eau oxygénée, légèrement acidifiée pas l'acide chlorhydrique ou sulfurique, on voit se produire, à chaque addition nouvelle, une teinte bleue qui disparaît en quelques secondes par agitation. On peut ainsi déterminer le titre d'une solution d'eau oxygénée au moyen du bichromate, comme on le fait en solution sulfurique à l'aide du permanganate de potasse. Mais le permanganate est préférable, à cause de la netteté plus grande et de la persistance de la coloration qu'il produit. »

— Sur un latex du *Bassia latifolia Roxb.* Note de MM. Edouard Heckel et Fr. Schlagdenhauffen, présentée par M. A. Chatin.

« Le *Bassia latifolia* ou *Mohwa* est un grand arbre de la famille des Sapotées; il est bien connu par ses fleurs (calice) succulentes dont on exploite le sucre, par ses graines grasses qui donnent le beurre d'Illipé, et par son fruit agréable. Ce que l'on sait moins bien, c'est que ce végétal, originaire de l'Asie tropicale et répandu abondamment dans les Indes anglaises, donne par incision, mais en faible quantité et assez difficilement, un latex capable de fournir de la gutta-percha.

« Ce dernier liquide est blanc laiteux, visqueux au toucher, et, tel qu'il nous est parvenu de Bombay, de Calcutta et de la Réunion (après un mois environ d'extraction et contenu dans des vases hermétiquement bouchés), il possède une odeur légèrement butyreuse et franchement acide. »

Après une étude attentive de ce corps, les auteurs terminent ainsi :

« Ce qu'il importe surtout de retenir de cette étude, c'est que le suc épaissi, évaporé au quart environ de son volume primitif, fournit après agitation une masse adhésive dans la proportion de 6,67 pour 100. Elle se dissout en partie dans l'alcool et dans l'acétone, et laisse, à l'état insoluble, 27,027 pour 100 de son poids d'une gutta dont nous ferons connaître ultérieurement la composition intime et les propriétés industrielles. »

— Sur quelques infusoires nouveaux ou peu connus. Note de M. Kustler, présentée par M. A. Milnes-Edwards.

— Sur une nouvelle pièce, le *coussinet*, organe annexe de l'aiguillon, chez les Hyménoptères. Note de M. G. Carlet, transmise par M. Lacaze-Duthiers.

— De la mensuration des os longs des membres et de ses applications anthropologique et médico-légale. Note de M. Étienne Rollet, présentée par M. Ranvier.

— Sur les dépôts phosphatés de Montay et de Forest (Nord). Note de M. J. Ladrière, présentée par M. Hébert.

« Il existe à Montay et à Forest, près du Cateau-Cambrésis, deux dépôts phosphatés exploitables : une sorte de conglomérat crayeux, connu dans le pays sous le nom de *marnes*, et des sables glauconieux qui les recouvrent. Ces sables titrent de 15 à 17 pour 100 d'acide phosphorique; ils forment une couche dont l'épaisseur connue jusqu'ici varie entre $0^{m},30$ et $1^{m},80$; la marne est moins riche en phosphate.

« Ces deux communes sont arrosées par la Selle et l'un de ses affluents, le ruisseau de Basuel. Sur la rive droite de ces deux cours d'eau, la craie à silex et à *Micraster breviporus* constitue des escarpements d'une quinzaine de mètres de hauteur; au-dessus, on rencontre quelques bancs de craie grisâtre, glauconifère, qui contient environ 4,5 pour 100 d'acide phosphorique. Par suite des dénudations prétertiaires, la craie grise n'existe plus qu'à l'état de lambeaux isolés, présentant de nombreuses poches qui pénètrent souvent jusque dans la craie à silex.

« De la désagrégation de ces roches, il résulte une sorte de conglomérat crayeux, composé d'une masse pulvérulente de craie grise, empâtant des fragments de craie de même nature, quelques silex très corrodés, des débris d'inocérames, etc. Ce conglomérat, que l'on rencontre un peu partout à la surface de la craie, mais surtout dans les poches, a été soumis à des lévigations successives et a laissé comme résidu du sable phosphaté glauconifère.

« Naturellement, c'est dans les poches que le sable phosphaté atteint sa plus grande épaisseur, mais il ne les emplit jamais complètement; il forme néanmoins, le long de leurs parois et jusque sur leurs bords supérieurs, une couche qui, sans être absolument continue et régulière, s'étend souvent sur de très grands espaces.

« Les sables phosphatés sont recouverts par de l'argile brune, peu épaisse, mais très plastique et imperméable. Au-dessus, se trouve le conglomérat à silex et même parfois des amas de sables landéniens. Ce sont ces divers dépôts qui nous ont conservé intacts les sables phosphatés.

« Dans les poches, les diverses couches tertiaires s'infléchissent, sans changer d'épaisseur, et prennent absolument la même allure que les sables phosphatés sous-jacents : il y a donc eu, comme l'a si bien démontré M. Gosselet, approfondissement lent et continu de ces cavités, postérieurement à la formation des dépôts qu'elles renferment. »

— Les dislocations du terrain primitif dans le nord du Plateau central. Note de M. L. de Launay, présentée par M. Fouqué.

Comité secret. — La Section de Chimie, par l'organe de *M. Fremy*, en l'absence de son doyen, *M. Chevreul*, présente la liste suivante de candidats à la place devenue vacante par le décès de *M. H. Debray* :

En première ligne. . . . . M. Schutzenberger.

En seconde ligne, ex æquo *et par ordre alphabétique.* . .
- M. Arnaud.
- M. Ditte.
- M. Etard.
- M. Arm. Gautier.
- M. Grimaux.
- M. Jungfleisch.
- M. Le Bel.
- M. Maquenne.
- M. Moissan.

Les titres de ces candidats sont discutés.
L'élection aura lieu dans la prochaine séance.
La séance est levée à cinq heures.

Élection du 17 décembre à l'Académie des sciences.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un membre de la section de chimie, en remplacement de feu M. H. Debray.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 55 :

M. Schützenberger obtient.	53 suffrages.
M. Arm. Gautier	1 —
M. Grimaux	1 —

L'élection de M. Schützenberger, quoique attendue, n'en a pas moins causé un grand plaisir.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 10 *octobre* 1888.

La séance est ouverte à 5 heures 3/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Binder, Bourcart, Eugène Dollfus, Ehrmann, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Schæffer, Wild, Nœlting ; total : dix membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté, en tenant compte d'une observation de M. Albert Scheurer au sujet de l'admission de M. Richard au comité de chimie. M. Richard ayant fait partie du comité avant de quitter Mulhouse, n'a pas cessé d'en être membre.

Le comité reçoit deux plis cachetés de M. St. de Kostanecki, qui ont été ouverts à la séance générale du 26 septembre. Après en avoir entendu la lecture, il en décide l'impression au procès-verbal.

Pli cacheté déposé le 19 *septembre* 1887.

Si l'on ajoute à une solution alcaline de la phénylazorésorcine (1 molécule) la quantité correspondante de nitrite de soude (1 molécule) et si l'on verse ce mélange dans l'acide sulfurique dilué, une nouvelle matière colorante se précipite qui tire sur laine et soie, ainsi que sur coton mordancé. L'analyse a démontré que le nouveau colorant est une nitrosophénylazorésorcine :

	Théorie pour $C^{12}H^{9}N^{3}O^{3}$	Expérience
C	59.26	59.67 pour 100
H	3.70	4.09 »
N	17.28	17.43 »

J'ai constaté aussi que cette réaction est générale pour les matières azoïques préparées avec la résorcine.

St. de Kostanecki.

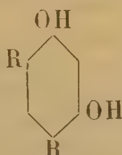
Pli cacheté déposé le 9 *juillet* 1888.

SUR LES MATIÈRES COLORANTES DIAZOÏQUES DE LA RÉSORCINE.

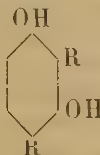
En faisant réagir deux molécules de chlorure de diazobenzol sur une molécule de résorcine dans une solution fortement alcaline, on obtient des matières diazoïques appartenant à la série des colorants découverts par M. Wallach (*Berl. Ber.* XV, 22).

Si l'on laisse au contraire couler la solution diazotée dans une solution aqueuse de résorcine en présence de carbonate de soude ou d'acétate de soude, il se forme des dérivés disazoïques différents des précédents.

J'ai démontré que, dans le premier cas, la position des groupes substituants est symétrique

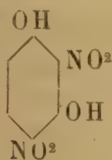


et dans le second voisine

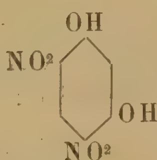


St. de Kostanecki.

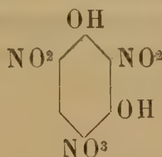
M. de Kostanecki envoie deux mémoires étendant l'étude des réactions mentionnées dans les deux plis en question, et un travail fait en commun avec M. Feinstein sur la constitution de l'acide styphnique. Ces messieurs ont obtenu l'acide styphnique par nitration ultérieure des dinitrorésorcines



et



il ne peut donc avoir que la formule



Cette formule avait déjà été proposée par MM. Nœlting et Collin, mais elle avait été révoquée en doute par M. Henriquez.

Le comité demande l'impression de ces trois travaux au Bulletin.

Un quatrième mémoire de M. de Kostanecki sur les matières colorantes tirant sur les mordants sera discuté à la prochaine séance, mais le comité demande dès lors à la Société de vouloir bien décider l'impression.

M. le secrétaire lit un travail de M. Th. Stricker sur les applications du fluorure de chrome. — Le comité en demande l'impression.

Sur la proposition de M. Gust. Schæffer, le comité vote l'adjonction de M. Stricker.

M. Fischli avait envoyé il y a quelque temps, en automne 1885, un travail considérable sur la théorie du rouge d'Andrinople en vue de concourir pour le prix nº III.

Le comité avait estimé à l'époque, qu'avant d'être publié, ce travail demandait à être légèrement remanié. D'accord avec l'auteur, MM. Binder et Nœlting se sont chargés de faire ce résumé, qu'ils présentent aujourd'hui au comité. Le travail de M. Fischli étant plein de faits intéressants, très bien étudié et jetant un jour nouveau sur la théorie du rouge d'Andrinople, les rapporteurs demandent qu'une médaille d'argent soit décernée à M. Fischli. Ils demandent en même temps que l'impression au Bulletin de leur rapport soit votée. — Le comité adhère à ces conclusions.

Cependant la question de la théorie du rouge d'Andrinople pouvant offrir encore le sujet d'études ultérieures, le prix nº III sera maintenu.

M. Schæffer informe le comité que le rapport sur les procédés de teinture en canettes de M. Daubenmeyer à Barr, dont il avait bien voulu se charger en commun avec M. Eugène Dollfus, ne saurait être déposé avant quelque temps. M. Daubenmeyer, en effet, expérimente des appareils perfectionnés et demande que l'examen soit retardé jusqu'au moment où ceux-ci seraient en plein fonctionnement.

M. Nœlting présente de la part de MM. Schultz et Julius un ouvrage intitulé : *Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe.* Ce petit livre contient sous forme de tableaux le nom, la composition, la constitution et les réactions de toutes les matières colorantes artificielles qui se trouvent dans le commerce. Il est appelé à rendre de grands services à tous ceux qui s'occupent de l'étude des couleurs et de leurs applications. — Des remerciements sont votés aux donateurs.

M. Nœlting appelle l'attention du comité sur l'excellent ouvrage de M. Friedlænder : *Die Fortschritte der Theerfarbenfabrication und verwander Industrieweige*, 1877-1887, et demande que la Société industrielle en fasse l'acquisition. Ce livre contient le relevé systématique, par classes chimiques, des nombreux brevets pris depuis dix ans en Allemagne pour les matières colorantes et les produits congénères. L'auteur ne s'est pas contenté de faire simplement une compilation des brevets, mais il les a soumis à une critique judicieuse et a fait précéder chaque chapitre d'une introduction théorique très intéressante.

M. Robert Bourcart demande que la Société industrielle acquière les publications du « Reichsgesundheitsamt » de Berlin.

M. Mückenberger, éditeur à Berlin, envoie le prospectus d'un « livre d'adresses et catalogue des produits de l'industrie chimique ». Cet ouvrage pouvant être utile comme source de renseignements, plusieurs membres demandent que la Société en fasse l'achat.

Le comité appuie ces trois propositions.

M. le docteur Kretschmar envoie un tirage à part d'un travail sur un mordant d'antimoine préparé au moyen du petit-lait. — Le comité l'en remercie.

MM. Benedikt et Ulzer ayant présenté en commun un mémoire auquel la Société industrielle a décerné une médaille, le comité demande qu'un exemplaire de celle-ci soit envoyé à chacun des deux collaborateurs.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 14 *novembre* 1888.

La séance est ouverte à 5 heures 3/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Binder, R. Bourcart, Eugène Dollfus, Durand, Ehrmann, Frey, Galland, Jaquet, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Ch. Kopp, Schæffer, Stamm, Stricker, Nœlting; total : seize membres.

M. H. Balay, de Lyon, assiste à la séance.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et approuvé.

M. Charles Kopp présente un mémoire développé sur l'amidon et ses dérivés, et les produits de la fabrique A. Schumann, de Duttlenheim et Duppigheim, en Alsace.

L'auteur décrit la fabrication de l'amidon de maïs et de blé, de la dextrine blonde, de la fécule grillée ou léigomme, de l'amidon de blé grillé et du britisch gum. A ces dérivés directs de l'amidon se joignent la glucose en sirop blanc cristal, la glucose solide ou massée, la dextrose brute à 75 pour 100, la raffinée à 80 pour 100, enfin la maltose liquide. Tous ces produits déjà connus sont fabriqués par M. Schumann dans un état de pureté exceptionnel. A côté de ces produits anciens, l'industriel en question a monté la fabrication des *amidons solubles* et des *gommes universelles*, dérivés de l'amidon, qui paraissent devoir remplacer la gomme d'Arabie et de Sénégal dans beaucoup de leurs applications. Les *amidons solubles* s'obtiennent en traitant l'amidon par l'acide sulfureux sous pression et à une haute température. La masse liquide obtenue par cette première opération est, par des traitements spéciaux, rendue absolument limpide et incolore, puis elle est évaporée dans le vide et séchée à l'air chaud. Ces amidons solubles bleuissent l'iode; ils ne se dissolvent qu'imparfaitement dans l'eau froide, à l'exception de la tragantine, qui est soluble, mais ils fournissent avec l'eau chaude des liquides poisseux et même tout à fait gommeux pour les types les plus avancés. Ils ont leur place marquée dans l'industrie des apprêts fins, dans l'impression du papier et des tissus, ainsi que dans la confiserie.

Les *gommes universelles* sont des types de dextrines complètement solubles dans l'eau froide et indéfiniment solubles dans l'eau chaude en formant un liquide épais, gluant et d'un grand pouvoir adhésif. Elles présentent tous les caractères physiques de la gomme arabique. De nombreux échantillons, que M. Kopp fait circuler, permettent aux membres du comité de se rendre compte de la beauté des produits de M. Schumann.

Le comité remercie M. Kopp de son intéressante communication et en demande l'impression au Bulletin.

M. Binder présente de la part de M. Prud'homme une note sur une transformation spontanée de la dinitrosorésorcine, dont voici la teneur :

Un petit tonneau de dinitrosorésorcine en pâte s'est transformé dans le courant du mois de juin 1887, probablement sous l'unique influence de la température du laboratoire (30°), en une pâte brune, très soluble dans l'eau, ne teignant les mordants qu'avec difficulté, mais se fixant en couleur vapeur à l'acétate de chrome, avec ou sans addition de bisulfite.

L'échantillon ci-joint correspond à la couleur suivante :

250 grammes pâte brune;
250 grammes eau bouillante;
500 grammes épaississant amidon et adragante;
125 grammes acétate de chrome 11°.

Après vaporisage, l'échantillon a été passé en eau chaude et savonné fortement, sans rien perdre. La nuance mode résiste très bien aux acides et à la lumière.

Ave l'acétate d'alumine la matière colorante brune donne un précipité brun. Avec le perchlorure de fer il se forme un précipité rouge brun.

M. Prud'homme.

M. Durand observe à ce sujet que la dinitrosorésorcine que M. Prud'homme avait entre les mains était probablement mal lavée et contenait encore de l'acide. La nitrosorésorcine pure se conserve très bien. M. Nœlting confirme cette observation et fait remarquer qu'il en est de même du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline. Pur, il se conserve bien, mais, s'il est mal lavé, il se décompose aussi à la longue.

M. Nœlting présente au comité, de la part de l'auteur, les *Organische Farbstoffe* de M. R. Nietzki, professeur à Bâle. Ce livre donne un résumé succinct de la constitution

et des propriétés de toutes les matières colorantes organiques, tant artificielles que naturelles. Les colorants sont divisés par familles naturelles, d'après les chromophores qu'ils contiennent; cette division a le grand avantage de faire ressortir la corrélation entre les propriétés colorantes des corps et leur constitution chimique. Le livre de M. Nietzki rendra les plus grands services à tous ceux qui s'occupent des colorants, au point de vue soit de la fabrication, soit de l'application, et ne tardera pas à se trouver entre toutes les mains. — Des remerciements sont adressés à l'auteur.

M. R. Bourcart montre un échantillon de lait stérilisé, conservé depuis le 11 octobre. Les membres du comité se convainqueut que ce lait n'est aucunement altéré et qu'il possède encore toutes les propriétés du lait frais.

M. Nœlting communique fes premiers résultats de quelques travaux entrepris avec ses élèves.

MM. Nœlting et Stœcklin ont nitré la métatoluidine en solution sulfurique; on obtient comme produit principal une nitrotoluidine fusible à 134°, identique avec celle obtenue par MM. Beilstein et Kuhlberg en nitrant la métacétotoluidine. Dans ce dérivé le nitro et l'amidogène se trouvent en para et non en ortho, comme on l'admettait jusqu'à présent. Par nitration de la pseudocumidine on obtient deux nitrocumidines, identiques avec celles de M. Edler et de M. Mayer.

MM. Nœlting et Schwartz poursuivent l'étude des dérivés quinoléiques du triphénylméthone. MM. Nœlting et Werner ont repris l'étude des cédrirets dérivés des éthers de l'hydrotoluquinone. Ils ont préparé l'éther diéthylique de l'hydrotoluquinone et le cédriret correspondant qui ressemble en tous points au dérivé méthylique découvert par M. Nietzki. Par l'action de l'hydroxylamine sur les cédrirets ils ont obtenu des oximes.

Ces travaux seront publiés plus tard au Bulletin.

La séance est levée à 7 heures.

Errata.

Livraison 563, numéro de novembre 1888, page 1386, ligne 28 : *Lire :* « Soit sur 1000 litres, *au lieu de* 100 litres. »

A la page 48 de ce numéro de janvier, là où il y a seulement cent, *lire* centigrades, et retirer la virgule entre les degrés et les minutes ; exemple : ligne 23, 164,53', *lire* 164°55, et plus bas à la note, ligne 5, en remontant, *lire* liqueurs *au lieu de* valeurs.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie HACHETTE et Ce, 79, boulevard Saint-Germain.

Cette illustre maison, si appréciée pour ses belles publications, vient de terminer l'**Histoire des Grecs**, de M. Victor Duruy. Le troisième volume vient de paraître. Comme les deux premiers, ce volume est enrichi de nombreuses gravures. Les trois volumes contiennent environ plus de 2,000 gravures dessinées d'après l'antique, et 160 cartes ou plans. Prix des trois volumes, 75 francs.

C'est le plus beau présent qu'on puisse offrir à la jeunesse studieuse et lettrée.

Dans les glaces arctiques. — Relation de l'expédition américaine à la baie Lady Franklin en 1881-1884. Traduit de l'anglais, avec l'autorisation de l'auteur, par Madame L. Trigant, sur le manuscrit de l'auteur Adol. W. Greely. — 1 beau volume, in-8° jésus, de 580 pages, avec 100 gravures et 20 cartes sur bois. Prix : 15 francs.

Rien d'intéressant et de saisissant comme le récit de ce voyage à travers les glaces. Citons un passage de la préface de l'auteur :

« Quelle plume saurait décrire les horreurs de notre séjour au cap Sabine ?... des

mois entiers au milieu des ténèbres, sans eau potable, nos misérables couches glacées contre le sol ; la toiture, les parois, les roches qui nous tenaient lieu de planches, couvertes de neige et de verglas ; presque sans vêtements, sans feu, sans nourriture ! Cette patience extraordinaire, cette loyauté, cet esprit de renoncement que, jour après jour, montraient la plupart de nos camarades mourant de faim et sur le seuil même de la folie, on doit les lire entre les lignes que nous tracions chaque soir au milieu de circonstances si exceptionnelles et si désespérées. »

Les Abeilles, par L. Pérez, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, 1 vol. in-12 de 348 pages, illustré de 119 vignettes par Clément. — Prix : 2 fr. 25. Faisant partie de la Bibliothèque des merveilles.

Le Pôle sud, par Wilfrid de Fonvielle, ouvrage illustré de 55 vignettes par Th. Weber. 1 vol. in-12 de 312 pages. — Prix : 2 fr. 25.

Volume savant et intéressant comme tout ce qu'écrit M. de Fonvielle. — Cet ouvrage fait aussi partie de la Bibliothèque des merveilles.

Les grands voyageurs de notre siècle, par G. Meissas. — 1 gros volume, très grand in-8°, de 800 pages, contenant 207 dessins gravés sur bois, 43 portraits de voyageurs et cartes itinéraires. Prix : 25 francs.

Dans ce magnifique volume comme en publie souvent la maison Hachette, l'auteur puisant aux meilleures sources, raconte les excursions de quarante voyageurs de notre siècle, parmi lesquels nous citerons David Livingstone, Stanley, Mme Janne Dieulafoy. Savorgnan de Brazza, Garnier, Nordenskiöld, bien connu de notre Académie des sciences. Les portraits de ces illustres voyageurs sont très beaux et, nous pensons, très ressemblants.

Librairie J.-B. BAILLIÈRE et fils, 19, rue Hautefeuille, à Paris.

Les vins sophistiqués. — Procédés simples pour reconnaître les sophistications les plus usuelles, coloration artificielle, plâtrage, salicylage, vinaigrage, mouillage, etc., par E. Bastide. 1 vol. in-16 de 160 pages. — Prix : 2 francs.

C'est un livre pratique qui intéresse le producteur comme le consommateur.

Librairie GAUTHIER VILLARS et fils, 55, quai des Grands-Augustins.

Sturm, Membre de l'Institut. — **Cours d'Analyse de l'École Polytechnique**, revu et corrigé par E. Prouhet, répétiteur d'analyse à l'École polytechnique, et augmenté de la *Théorie élémentaire des Fonctions elliptiques*, par H. Laurent, 9e édition, revue et mise au courant du nouveau programme de la licence par A. de Saint-Germain, professeur à la Faculté des sciences de Caen. 2 volumes in-8°, avec figures dans le texte; 1888. — Broché, 15 francs; cartonné, 16 fr. 50.

La photographie instantanée, son application aux arts et aux sciences, par le docteur J. M. Eder, directeur de l'École impériale et royale de photographie à Vienne, membre d'honneur de l'Association belge de photographie. — Traduction française de la deuxième édition allemande, par O. Campo, membre de l'Association belge de photographie. — Un volume grand in-8°, de 220 pages, avec 197 figures dans le texte et orné d'une magnifique planche hors texte. Prix : 6 fr. 50.

L'hydroquinone. Nouvelle méthode de développement, par George Balagny. — Plaquette de 26 pages, faisant partie de la Bibliothèque photographique de Gauthier-Villars.

Il n'existait pas jusqu'à ce jour d'ouvrage traitant de l'hydroquinone avec méthode et précision. M. Balagny, l'inventeur de ce développateur automatique, vient heureusement de donner sur son procédé les détails les plus simples et les plus complets dans la brochure que nous annonçons.

Procédés photographiques pour l'application directe sur la porcelaine, avec couleurs vitrifiables de dessins, photographies, etc., par E. Godard, artiste peintre décorateur. — Plaquette de 20 pages.

Libraie GEORGES MASSON, 120, boulevard Saint-Germain.

Le laboratoire du brasseur. — Traité analytique des eaux, des orges, des malts, des houblons, des goudrons, des bières, qualités et falsifications, suivi d'une étude sur les levures et les levures pures; par Louis Marx, malteur à Marseille. Deuxième édition, entièrement revue. 1 volume in-8° de 170 pages. — Prix : 3 fr. 50.

Cet excellent traité, d'une haute valeur, vient d'obtenir un prix de 1,000 francs de la Société d'encouragement.

Chantiers et terrassements en pays paludéens, par le docteur Ad. Nicolas, médecin de 1re classe de la marine, officier de la Légion d'honneur.

Géographie malarienne. — Synthèse des fièvres palustres. — Résistance ethnique. — Acclimatement. — Hygiène du terrassier. — Campements industriels. — Assainissement des marécages. — Un volume in-8° de 648 pages.

Le plâtrage des vins, par M. H. Marty, pharmacien principal de l'armée, membre de l'Académie de médecine de Paris.—Brochure in-8° de plus de 100 pages.

On sait que ce rapport magistral, fait par un savant si compétent dans la question, a été le coup de grâce donné à une méthode si difficile à déraciner des producteurs de vins.

Voici les conclusions approuvées par l'Académie à la suite de ce rapport voté à l'*unanimité* :

« 1° La présence du sulfate de potasse dans les vins du commerce, quelle qu'en soit l'origine, ne doit être toléré que jusqu'à la limite maxima de 2 grammes par litre.

« 2° Il y a lieu que la circulaire de M. le Garde des sceaux, ministre de la Justice, en date du 27 juillet 1880, reçoive une application effective. »

Librairie FURNE, JOUVET et Ce, Édtteurs 5, rue Palatine.

Le grand ouvrage de M. Louis Figuier, les *Merveilles de la Science*, publié depuis un certain nombre d'années, avait besoin d'être mis au courant des inventions récentes. Les éditeurs commencent aujourd'hui la publication d'un *Supplément* à cet ouvrage, destiné à exposer les découvertes scientifiques faites depuis l'année 1870 jusqu'à ce jour, c'est-à-dire : les machines à vapeur à grande détente et les chaudières inexplosibles, — les nouvelles machines à vapeur marines et les derniers paquebots des Compagnies maritimes, — les nouveaux moyens de sécurité des chemins de fer, — le téléphone et le microphone, — le phonographe, — la télégraphie multiple, — la télégraphie optique, — l'artillerie à grande portée et les nouvelles armes à feu à tir rapide, — les nouveaux bâtiments cuirassés, — les bateaux torpilleurs, — les aérostats dirigeables, — l'éclairage électrique, — le transport de la force par l'électricité, etc., etc.

Le *Supplément aux Merveilles de la Science*, qui formera deux volumes, conformes à ceux de l'ouvrage primitif, paraît par livraisons à 10 centimes, et par séries à 1 fr. 10 centimes. Nous avons sous les yeux la 1re série, consacrée aux *Nouvelles machines à vapeur*, qui est splendidement illustrée de 70 gravures, techniques ou pittoresques.

Cette nouvelle publication est le complément indispensable des quatres volumes des *Merveilles de la Sciences* de M. Louis Figuier, ouvrage pour ainsi dire classique, et qui est aujourd'hui entre les mains de tous les amateurs des sciences.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME III[e]. — I[re] PARTIE

Livraison 566 FÉVRIER Année 1889

ÉTUDES SUR LES HUILES SICCATIVES ET SUR LES PROCÉDÉS D'ANALYSE DES CORPS GRAS

I. — Sur les huiles siccatives.

Par K. Hasura.

(*Zeitschrtif für aug. Chem.*, 1888, p. 312.)

Les indications les plus complètes que nous ayons sur la nature et les réactions des huiles siccatives sont dues à Mulder. Elles datent de 25 ans environ et ont été consignées dans l'ouvrage publié par cet auteur sous le titre de « Chimie des huiles siccatives ».

Mulder s'est occupé surtout de l'huile de lin, comme étant le plus important des représentants de ce groupe. Il a aussi étudié accessoirement les huiles de chanvre, de chènevis et de noix.

Depuis cette époque, jusqu'à la publication des travaux que l'auteur a faits en commun avec le professeur Bauer, il y a 5 ans environ, aucun mémoire important n'a été publié sur ce sujet.

J'ai continué depuis seul l'étude de la composition des huiles siccatives. J'ai développé les résultats obtenus dans plusieurs mémoires insérés aux bulletins de l'Académie des sciences de Vienne. Je me propose d'en résumer la substance ici.

Mulder envisage les huiles siccatives comme des mélanges de glycérides d'acides gras solides ou liquides, saturés ou non.

Comme acides solides il n'en a trouvé que trois : l'acide palmitique $C^{16}H^{32}O^2$, l'acide myristique $C^{16}H^{28}O^2$ et l'acide laurique $C^{12}H^{24}O^2$.

Il a admis que le principal des acides liquides est un acide non saturé, de la formule $C^{16}H^{28}O^2$, auquel il a donné le nom d'acide linoléique. Vers la même époque, Schuler avait décrit et analysé un acide gras analogue auquel il attribuait la même composition.

Mais l'analyse des sels métalliques de l'acide linoléique ayant donné des nombres trop bas pour les oxydes combinés, Schuler avait admis comme probable l'existence concomitante d'un autre acide non saturé, plus riche en carbone, probablement $C^{18}H^{34}O^2$.

Cet acide était-il simplement de l'acide oléique ou était-ce un isomère? Mulder laisse

la question ouverte, déclarant qu'il ne lui a pas été possible de séparer les deux acides.

En effet, la séparation des acides gras non saturés des huiles siccatives est un problème très compliqué, sinon tout à fait insoluble, en tant qu'il s'agit des acides liquides, car on réussit assez facilement à séparer les uns des autres les acides solides par cristallisation ou précipitation fractionnée.

Grâce à un procédé qui permet de fixer la composition des acides gras non saturés, j'ai pu pousser plus à fond l'étude des acides qui entrent dans la composition des huiles siccatives.

Voici en quoi consiste ce procédé :

En faisant agir le brome sur l'acide oléique de l'huile de chanvre en dissolution dans l'acide acétique cristallisable, j'ai obtenu, à côté de produits bromés liquides, deux combinaisons solides bien caractérisées : l'une fond à 114°-115°, se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique glacial ; elle cristallise de ses solutions alcooliques étendues en feuillets à éclat nacré, dont la composition répond à la formule :



$$C^{18}H^{32}O^{2}Br^{4}.$$

La deuxième substance est difficilement soluble dans les solvants, alcool, éther, acide acétique ; elle se sépare de sa solution alcoolique en petites aiguilles microscopiques. Son point de fusion est situé à 177°, sa composition est exprimée par :

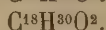


$$C^{18}H^{30}O^{2}Br^{6}.$$

Lorsque l'on traite ces produits bromés dans leurs solutions alcooliques par le zinc et l'acide chlorhydrique, le brome se trouve éliminé, mais non remplacé par de l'hydrogène, et on obtient les deux acides non saturés :



$$C^{18}H^{32}O^{2}.$$



$$C^{18}H^{30}O^{2}.$$

Le premier acide fixe 4 atomes, le deuxième 6 atomes d'iode dans la solution de Hübl.

J'ai nommé le premier acide, celui qui a 4 valences libres, acide *linoléique* ; et le second, dans lequel nous devons admettre 6 valences disponibles, acide *linolénique*.

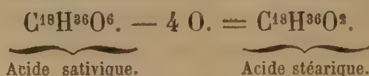
Oxydés en solution alcaline par le permanganate, ils fournissent à côté d'acides gras inférieurs

L'*acide linoléique* de l'*acide sativique*. . . $C^{18}H^{36}O^{6}$.
L'*acide linolénique* de l'*acide linusique*. . $C^{18}H^{37}O^{8}$.

L'acide *sativique* (sativinsaeure) est quasi insoluble dans l'eau. Il faut environ 1,000 parties d'eau chaude pour en dissoudre 1 partie. Il est soluble dans l'alcool, point dans l'éther. Il cristallise dans l'eau en aiguilles à éclat soyeux qui fondent à 173°.

L'étude de ses propriétés a montré qu'il contient 1 groupe carboxyle et 4 groupes alcooliques (hydroxyle). C'est donc un acide pentavalent et monobasique.

Ses sels alcalins sont bien solubles dans l'eau ; le sel de baryte est au contraire insoluble. Traité par l'hydrogène de l'acide iodhydrique naissant, il a fourni l'acide stéarique ordinaire :



$$\underbrace{C^{18}H^{36}O^{6}}_{\text{Acide sativique.}} . - 4\ O. = \underbrace{C^{18}H^{36}O^{2}}_{\text{Acide stéarique.}} .$$

Nous pouvons donc envisager l'acide sativique comme un acide *tétra-oxystéarique*.

L'acide *linusique* est également insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, absolument insoluble dans l'éther. Les cristaux séparés de la solution aqueuse sont de petites tables rhombiques ; point de fusion, 203°.

L'étude de cet acide a fait reconnaître dans sa molécule la présence de 6 groupes

hydroxyles à côté de 1 groupe carboxyle. Nous devons l'envisager, d'après cela, comme un acide heptavalent, monobasique, dérivé hexahydroxylé de l'acide stéarique :



$$C^{18}H^{30}(OH)^6O^2.$$

Les sels alcalins sont bien solubles dans l'eau. Le sel de baryum l'est également dans l'eau chaude, peu dans l'eau froide.

Comparons maintenant les formules des divers acides obtenus par l'oxydation en liqueur alcaline des acides gras non saturés; nous avons la série :

Acide linolénique	$C^{18}H^{30}O^2$	engendre par oxydation	l'acide linusique	$C^{18}H^{30}O^2(OH)^6$ (1).
Acide linoléique	$C^{18}H^{32}O^2$	—	l'acide sativique	$C^{18}H^{32}O^2(OH)^4$ (1).
Acide ricinoléique	$C^{18}H^{33}O^2(OH)$	—	l'acide trioxystéarique	$C^{18}H^{33}O^2(OH)^3$ (1).
Acide oléique	$C^{18}H^{34}O^2$	—	l'acide dioxystéarique	$C^{18}H^{34}O^2(OH)^2$ (2).
Acide élaïdique	$C^{18}H^{34}O^2$	—	l'acide isodioxystéarique	$C^{18}H^{34}O^2(OH)^2$ (2).

L'examen de cette série nous permet de formuler la règle suivante :

Les acides gras non saturés, oxydés en solution alcaline par le permanganate de potasse, s'additionnent autant de groupes (OH) qu'ils contiennent de valences libres, et se transforment en acides gras hydroxylés saturés ayant le même nombre d'atomes de carbone dans leur molécule.

L'intérêt de cette règle est double : d'une part, elle permet de prévoir les produits d'oxydation d'un acide gras non saturé; d'un autre côté, elle nous donne un précieux point de repère dans l'étude des acides gras non saturés des huiles et des graisses. La méthode que j'ai basée sur ces faits peut s'énoncer comme suit :

On saponifie le corps gras, huile ou graisse, et l'on dissout dans l'eau le savon formé. La solution neutralisée est précipitée par l'acétate de plomb. Le savon de plomb est extrait à l'éther, et la solution éthérée, qui contient les sels plombiques des acides non saturés, est précipitée par l'acide sulfurique étendu. La solution alcaline aqueuse des acides non saturés est oxydée par le permanganate.

On fixe maintenant la composition des acides gras hydroxylés saturés, et l'on déduit du nombre d'atomes de carbone et d'hydroxyles qu'ils contiennent le nombre d'atomes de carbone et de valences libres des acides non saturés dont ils proviennent.

Ce procédé a été appliqué à l'étude des acides liquides des diverses huiles siccatives.

La table suivante indique la nature et la quantité des acides hydroxylés fournis par 1,000 grammes des acides liquides des huiles suivantes :

100 grammes d'acides liquides dérivés des huiles :	Ont fourni en grammes :		
	Acide dioxystéarique. — $C^{18}H^{34}O^2(OH)^2$	Acide sativique. — $C^{18}H^{32}O^2(OH)^4$	Acide linusique et acide isolinusique. — $C^{18}H^{30}O^2(OH)^6$
Huile de lin	1.2	6.5	20.3
— de chanvre	4.0	24.0	2.5
— de noix	2.5	25.0	2.0
— de chènevis	8.5	18.5	0.3
— de coton	23.0	31.5	»

Avant d'aller plus loin, je vais rappeler brièvement les propriétés des acides dioxystéarique et isolinusique, que ce tableau nous montre parmi les constituants habituels des acides oxystéariques dérivés des huiles siccatives.

L'*acide dioxyséarique* fond à 137°, est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, bien soluble dans l'alcool chaud, très peu soluble dans l'éther. Il cristallise de sa

(1) Hazura.
(2) Saytzeff.

liqueur alcoolique en feuillets nacrés qui apparaissent au microscope comme composés de tables rhomboïdales dont deux angles opposés sont le plus souvent tronqués.

Cet acide a été préparé tout d'abord par Overbeck (*Ann. d. chem.* 140, p. 72), par l'action de l'oxyde d'argent humide sur l'acide oléique débromé. Plus tard, Saytzeff (*Journ. pr. chem.* 1886, p. 300) l'a obtenu en oxydant l'acide oléique par le permanganate en solution alcaline. Il est triatomique et monobasique. Les sels alcalins sont bien solubles dans l'eau; le sel de baryum est complètement insoluble.

L'*acide isolinusique* fond à 173°-175° se dissout dans l'alcool même froid; il n'est pas du tout soluble dans l'éther. Il cristallise de sa solution aqueuse en aiguilles prismatiques microscopiques. Il est isomérique de l'alcool acide linusique et contient, comme lui, 6 groupes OH et 1 groupe CO^2H.

Ses sels alcalins sont très solubles dans l'eau. Son sel de baryum l'est également, surtout dans l'eau chaude.

Comme on le voit par le tableau ci-dessus, les 4 acides oxystéariques examinés se trouvent dans le produit d'oxydation des acides liquides provenant de la saponification de l'huile de lin.

Nous pouvons prendre celle-ci comme exemple du *modus operandi* à suivre dans l'étude de ces corps gras.

On traite les acides gras liquides de la saponification de l'huile de lin par 30 grammes à la fois; on ajoute 36 centimètres cubes de lessive de potasse caustique d'une densité 1.27, on étend à 2 litres d'eau et l'on oxyde en y introduisant par petites portions, très lentement et en remuant sans cesse, 2 litres de liqueur permanganique à 1.5 pour 100 de sel sec. La liqueur se colore au début en vert foncé; plus tard, le peroxyde de manganèse se sépare, et, après quelques heures, on filtre la liqueur incolore.

La portion filtrée alcaline contient des sels potassiques des acides oxydés; on déplace ceux-ci par l'acide sulfurique; il se forme un précipité floconneux que l'on recueille, lave et sèche sur des plaques d'argile.

Ce mélange d'acides oxydés (A) est transformé en sel barytique et celui-ci est extrait à l'eau bouillante.

La partie insoluble du sel barytique des acides A est décomposée par l'acide chlorhydrique étendu. L'acide déplacé et séché à l'air est lessivé par beaucoup d'éther froid. La liqueur éthérée réduite fournit, à côté d'acide linoléique non oxydé, l'*acide dioxystéarique* fondant à 137°. L'*acide sativique* reste comme résidu de l'extraction à l'éther.

La dissolution du sel de baryum soluble est concentrée et l'acide est déplacé par HCl. Le plus souvent, l'acide ainsi séparé est l' *acide linusique*; quelquefois, il est mélangé de petites quantités d'*acide isolinusique*. Je n'ai pas trouvé d'autre moyen de séparation de ces deux acides que la cristallisation dans l'alcool.

La liqueur acide séparée des acides A, que nous appellerons B, est neutralisée par la potasse caustique. Les 4 litres de liqueur sont réduits par évaporation à 300 centimètres cubes environ et acidulés par l'acide sulfurique étendu. Il s'en sépare un mélange d'acides gras C que l'on recueille sur filtre et que l'on extrait à l'éther après les avoir séchés à l'air.

La portion insoluble dans l'éther est composée surtout d'*acide isolinusique*. La solution éthérée contient en quantité dominante l'*acide azélaïque* $C^9H^{16}O^4$ qui est déjà un produit de destruction moléculaire de l'acide linoléique. La liqueur acide filtrée de C abandonne à l'éther une petite quantité d'acide azélaïque et d'autres acides gras inférieurs résultant de l'oxydation de l'acide linoléique.

Voyons maintenant quelles conclusions nous pouvons tirer de l'ensemble de ce travail touchant la *composition des huiles siccatives*.

Le rendement en acides oxystéariques est, dans tous les cas, trop inférieur au rendement théorique pour qu'on puisse conclure à la composition *quantitative* des acides siccatifs. Nous nous contenterons d'en tirer des indications qualitatives; mais nous pourrons aller un peu plus loin et apprécier avec une certaine sûreté le rapport quantitatif en

tenant compte à la fois des résultats obtenus par notre méthode et de ceux que fournit l'examen des huiles par la méthode de Hübl (valeur en iode) et des résultats de leur bromuration.

L'oxydation des acides liquides des huiles siccatives de lin, de chanvre, de noix et de chènevis a fourni les acides :

Dioxystéarique	$C^{18}H^{34}O^{2}(OH)^{2}$
Sativique	$C^{18}H^{32}O^{2}(OH)^{4}$
Linusique	$C^{18}H^{30}O^{2}(OH)^{6}$
Isolinusique	$C^{18}H^{30}O^{2}(OH)^{6}$

En raison de la règle que nous avons établie plus haut, nous devons admettre que ces acides liquides contiennent :

L'acide oléique	$C^{18}H^{34}O^{2}$
L'acide linoléique	$C^{18}H^{32}O^{2}$
L'acide linolénique	$C^{18}H^{30}O^{2}$
L'acide isolinolénique	$C^{18}H^{30}O^{2}$

Les acides liquides de l'huile de coton n'ont donné que les deux oxy-acides dioxystéarique et sativique. L'huile de coton ne contient donc que les acides oléique et linoléique.

En ce qui concerne les rapports quantitatifs des différents constituants, nous pouvons remarquer :

1° Pour *l'huile de lin.* A côté de 3 autres produits bromés, cette huile fournit aussi l'acide hexabromolinolénique $C^{18}H^{30}O^{2}Br^{6}$, fondant à 177°. En raison de la presque insolubilité de ce produit dans l'éther, on peut le déterminer quantitativement avec assez d'approximation. On trouve que 50 grammes d'acide linoléique brut donnent en moyenne 20 grammes de ce produit, ce qui ferait admettre dans l'acide linoléique brut 15 pour 100 d'acide linolénique. De ce qu'il ne se forme par oxydation que très peu d'acide dioxystéarique, on peut conclure que l'acide oléique n'existe qu'en petite proportion dans ces acides, dans les 5 pour 100 environ. Nous admettrons que la composition des acides liquides de l'huile de lin est approximativement :

15 pour 100 d'acide linolénique;
65 pour 100 d'acide isolinolénique;
15 pour 100 d'acide linoléique;
5 pour 100 d'acide oléique.

2° Pour *l'huile de chanvre.* La bromuration de l'acide de l'huile de chanvre fournit 7 parties d'acide linoléique tétrabromé contre 1 partie d'acide linolénique hexabromé.

Si l'on considère que l'oxydation fournit comme produit dominant parmi les acides de la série $C^{n}H^{2n}O^{8}$, l'acide *linusique*, on peut admettre que la composition approximative des acides liquides de l'huile de chanvre est de :

Acide linoléique	70 pour 100
Acides linolénique et isolinolénique	15 —
Acide oléique	15 —

3° *Huile de noix.* Il se forme dans la bromuration très peu d'hexabromure d'acide linolénique. Nous admettons que les acides que l'on en dérive sont formés d'environ :

Acide linoléique	80 pour 100
Acides linolénique et isolinolénique	13 —
Acide oléique	7 —

4° *Huile de chènevis.* Les acides fournissent par oxydation très peu d'acides de la série $C^{n}H^{2n}O^{8}$; au contraire, beaucoup d'acide dioxystéarique. A la bromuration

il ne se forme que des traces d'acide linolénique hexabromé. Nous admettons la composition :

Acide linoléique	65 pour 100
Acide oléique	30 —
Acides linolénique et isolinolénique	5 —

5° *Huile de coton.* Nous avons vu que cette huile ne fournit qu'un mélange binaire. Étant donné que la valeur en iode des acides bruts de l'huile de coton est égale à 143 — que les valeurs des deux composants sont respectivement, pour l'acide linolénique = 181.4 et pour l'acide oléique 90, on calcule que les acides de l'huile de coton sont mélangés dans la proportion de :

Acide oléique	40 pour 100
Acide linoléique	60 —

Voyons, au point où nous sommes arrivés, comment ces résultats s'accordent avec les indications de Mulder.

Cet auteur admet, dans les huiles siccatives, l'acide oléique ordinaire et un acide qu'il a appelé acide linoléique et auquel il assigne la formule $C^{16}H^{28}O^2$.

Nous avons vu que Mulder a raison en ce qui concerne l'acide oléique, mais que l'acide en C^{16} n'est pas un composé unique mais bien un mélange de trois acides non saturés en C^{18}.

Seul l'acide de l'huile de coton répond à la conception de Mulder en ce sens qu'il est bien formé, comme il le dit, d'acide oléique et d'acide linoléique (1).

On peut se demander comment Mulder, dont les travaux ont été faits avec un soin et une conscience scrupuleuse, a été conduit à admettre l'existence d'une molécule en C^{16} pour son acide linoléique, alors que la différence dans le pour cent de carbone entre un acide non saturé en C^{16} et un acide en C^{18} est assez sensible.

La raison de cette erreur se trouve, croyons-nous, dans la propriété des sels des acides siccatifs d'absorber continuellement de l'oxygène.

Les analyses de Mulder portaient sur le sel barytique plusieurs fois recristallisé de l'acide linoléique; or, plus ce sel était recristallisé, plus il devenait impur. L'acide extrait d'un pareil sel est naturellement aussi oxydé en partie et le pour cent de carbone trouvé est inférieur à celui que l'on calcule pour les acides $C^{18}H^{34}O^2$.

Mais que l'on prenne de l'huile de lin fraîche, que l'on saponifie par la potasse alcoolique et que l'on verse le produit dans beaucoup d'eau ; que l'on précipite la liqueur neutralisée par l'acide acétique, au moyen de l'acétate de plomb et que l'on extraie le savon plombique sans le laisser sécher à l'air par l'éther, on trouve dans l'extrait éthéré un acide linoléique qui, séché sur l'acide sulfurique, fournit à l'analyse les nombres suivants :

			Calculé pour			
	I	II	$C^{16}H^{28}O^2$	$C^{16}H^{34}O^2$	$C^{18}H^{32}O^2$	$C^{18}H^{30}O^2$
C	77.48	77.35	76.19	76.59	77.14	77.69
H	10.85	10.79	11.11	12.05	11.43	10.79

Il nous reste à examiner si la composition que nous avons attribuée aux huiles siccatives s'accorde avec les faits déjà connus de l'histoire de ces huiles.

(1) Seulement, ce dernier est devenu une entité chimique définie. Dans le mémoire que nous traduisons. M. Hazura réserve le nom d'*acide linoléique* (leinoelsaeure) au mélange d'acides liquides de l'huile de lin, Il donne à l'acide pentatomique qu'il a isolé de ce mélange le nom d'*acide linolique* (linolsaeure). Nous avons gardé le nom *acide linoléique* pour le composé défini $C^{18}H^{32}O^2$ pressenti par Mulder, mais isolé et défini par M. Hazura. Pour dénommer le mélange complexe extrait par saponification de l'huile de lin, nous avons écrit acide linoléique brut ou acides extraits de l'huile de lin. Nous ne croyons pas, en effet, qu'il y ait intérêt à conserver une dénomination comme *acide linoléique* qui a l'air de désigner un composé défini à un mélange complexe.

La propriété siccative des huiles est due à l'absorption de l'oxygène qui donne naissance à des produits d'oxydation solides. On sait que les huiles dont l'acide liquide est essentiellement formé d'acide oléique (comme les huiles d'olive, par exemple) ne sont pas siccatives. Nous pouvons donc admettre qu'une huile est d'autant moins siccative qu'elle contient plus d'acide oléique.

D'un autre côté, il semble légitime d'admettre que les acides linolénique et isolinolénique qui contiennent 6 valences non satisfaites, absorbent en plus grande quantité et plus rapidement l'oxygène, que l'acide linoléique qui n'a que 4 valences disponibles; et de conclure : qu'une huile sera d'autant plus siccative qu'elle contient plus d'acides en $C^{18}H^{30}O^2$.

D'après les recherches de Mulder, les huiles de lin, de chanvre, de chènevis et de noix contiennent de 10 à 15 pour 100 d'acides gras saturés, solides de la série $C^nH^{2n}O^2$. La quantité de ces mêmes acides dans l'huile de coton est supérieure à 30 pour 100.

Il est facile de comprendre que la propriété siccative diminue alors que la proportion d'acides saturés augmente.

De tout ceci, on peut conclure, en supposant inconnus les pouvoirs siccatifs des huiles que nous avons étudiées, que c'est l'huile de lin qui doit être la plus siccative; qu'ensuite viennent les huiles de chanvre et de noix; que l'huile de chènevis doit être peu et l'huile de coton à peine siccative.

Or cette sériation est parallèle, d'une part, à la classification par pouvoir d'absorption décroissant pour l'iode (méthode de Hübl); et de l'autre, elle s'accorde entièrement avec les observations faites dans la pratique.

On a pour :

	Valeur en iode.
L'huile de lin	170-180
L'huile de chanvre	157.5
L'huile de noix	145.7
L'huile de chènevis	141.0
L'huile de coton	105.0

Encore une observation : l'expérience prouve que la valeur en iode d'une même espèce d'huile siccative varie entre des limites en somme assez étroites. Nous sommes donc fondés à admettre que les proportions relatives des différents acides non saturés sont également peu variables dans une même espèce d'huile.

II. — Sur les huiles siccatives.

Par A. Bauer et K. Hazura.

(Même recueil, août 1888.)

Nous sommes arrivés, comme on l'a vu ci-dessus, à connaître la composition des principales huiles siccatives.

Nous nous sommes proposés d'étudier les réactions qui se passent lorsqu'une telle huile est exposée à l'air.

Le résultat de nos recherches a paru dans les bulletins de l'Académie des sciences de Vienne. Nous en donnons le résumé ici.

Déjà Mulder avait étudié à fond cette question, et, dans son « Traité des huiles siccatives » (*loc. cit.*), il a émis des idées, dont les unes sont restées intactes, dont les autres par contre étaient à compléter ou à rectifier.

Nos recherches ont porté sur les huiles de lin, de chanvre, de noix et de coton.

Acide oxylinique (*linoxysaeure*) *de Mulder*. Voici comment s'en exprime Mulder :

« Lorsqu'on étend une solution éthérée de linoléate de plomb sur des plaques de « verre et qu'on expose la couche mince de savon plombique à l'air, il se forme au bout « de peu de temps le sel de plomb de l'acide oxylénique : $C^{16}H^{26}O^5$. Par l'oxydation

« dans les mêmes conditions de l'acide linoléique on obtient un hydrate $C^{16}H^{26}O^5.H^2O$.
« Cet hydrate par l'action de la chaleur, des acides ou des alcalis, se transforme en acide
« oxylinique rouge $C^{16}H^{26}O^5$ qui repasse à la modification incolore sous l'action des
« rayons solaires. »

Nous avons vu que les acides liquides de l'huile de lin contiennent, à côté d'acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$, environ 15 pour 100 d'acide linoléique $C^{18}H^{32}O^2$ et quelque 80 pour 100 d'acides linolénique et isolènique. Il n'est donc pas douteux que l'acide oxylinique de Mulder, qu'il envisageait comme le produit d'oxydation de son acide linoléique $C^{16}H^{28}O^2$, ne soit un produit complexe : au lieu d'un acide en C^{16}, nous avons affaire à un mélange de plusieurs acides oxydés dérivés de molécules en C^{18}.

Les analyses de Mulder semblent indiquer d'ailleurs que cet auteur n'avait pas entre les mains un produit d'oxydation complète, mais un mélange d'acides plus ou moins incomplètement oxydés.

D'un autre côté, ces produits pouvaient ne pas résulter d'une simple addition d'oxygène. A côté de produits d'addition peuvent prendre naissance des produits oxygénés d'autre constitution.

Dans la première hypothèse, l'acide oxylinique de Mulder devait pouvoir absorber encore de l'iode dans la liqueur de Hübl. Dans la seconde, les produits d'oxydation devaient contenir des groupes alcooliques (OH), que l'on peut reconnaître par la méthode de Benedikt et Ulzer.

Pour nous éclairer sur ces points, nous avons fait les essais suivants :

1er *essai.* — Une solution éthérée des savons plombiques de lin a été épandue sur des plaques de verre. L'enduit obtenu est resté environ trois semaines exposé à l'air, à la lumière diffuse. On a enlevé au couteau la pellicule d'oxylinoléates plombiques, on les a chauffés avec de l'acide sulfurique étendu et l'on a repris les acides déplacés par de l'éther. A l'évaporation, ce solvant abandonne une masse sirupeuse, aisément soluble dans l'alcool ou l'éther, mais insoluble dans l'eau. Sa valeur en iode, à la solution de Hübl, est égale à 61.4.

2e *essai.* — 15 grammes d'acides, provenant de l'huile de chanvre, ont été soumis, pendant des jours nombreux, à l'action d'un courant d'air continu arrivant au sein du liquide par la pointe d'un tube finement étiré.

Au bout de 41 jours, l'acide chanvre-oléique, primitivement bien liquide, s'est concrété au point que, même chauffé à 80° centigrades au bain-marie, il ne livre plus passage à l'air aspiré par la trompe. La masse est entièrement soluble dans l'éther. Elle est incomplètement oxydée, car elle accuse encore une valeur en iode à 32.5.

3e *essai.* — Un autre échantillon d'acide chanvre-oléique a été exposé, en couche mince (environ 2 millimètres) à la lumière diffuse. Au bout de sept mois, la substance s'est entièrement solidifiée ; toutefois, elle n'est oxydée qu'imparfaitement. Divers échantillons donnent à l'essai par l'iode les coefficients 40.8 — 41.9 — 38.3.

Une partie de ce produit est étendue, en couche très mince, au moyen de la solution éthérée, sur des plaques de verre exposées, pendant huit autres mois, à la lumière diffuse. On la trouve, en fin d'expérience, encore poisseuse, complètement soluble dans l'éther, en partie oxydée seulement ; coefficient d'iode, 27.6.

4e *essai.* — Les sels de plomb et de baryum des acides chanvre-oléiques ont été exposés pendant sept mois à l'air, à la lumière diffuse. Les acides déplacés de ces sels ont les valeurs en iode 37.7 et 42.1. Ils sont solubles en totalité dans l'éther.

5e *essai.* — 25 grammes d'acides linoléiques bruts sont traités dans un tube à boules par un courant d'air assez fort. Après 12 jours, la masse est devenue aussi épaisse que l'acide chanvre-oléique après 41 jours (essai 2). Elle est restée entièrement soluble dans l'éther, et il résulte de son coefficient en iode (38.5) qu'elle n'est pas oxydée en entier.

6e *essai.* — Les acides linoléiques et chanvre-oléiques, oxydés dans le tube à boules (essais nos 2 et 5) sont acétylés avec de l'acide acétique anhydre. On a déterminé le coefficient d'acidité et de saponification de chacun des produits.

	Acides linoléiques.	Acides chanvre-oléiques.
Coefficient d'acidité	137.0	153.9-146.4
Coefficient de saponification	321.6	237.0-236.0

7e *essai*. — Les acides chanvre-oléiques incomplètement oxydés après quinze mois d'exposition à l'air (essai n° 3), ainsi que les acides linoléiques de l'essai n° 5, sont étendus sur verre en couche mince. On expose les plaques à la lumière diffuse à une température de 40°. Après trois semaines, les enduits étant encore poisseux, on élève la température à 80°. Ils finissent par devenir entièrement secs et cassants. A cet état, l'éther ne les dissout plus. On les dissout sans peine dans une lessive caustique chaude d'où l'acide sulfurique déplace un précipité jaune, bien soluble dans l'éther.

Voici les conclusions que nous pouvons tirer des essais ci-dessus, en tenant compte, en même temps, des anciennes expériences de Mulder :

1° Les acides des huiles siccatives se comportent tous de même à l'égard de l'oxygène de l'air; seulement il y a des degrés dans la rapidité d'absorption de l'oxygène. Celle-ci dépend des proportions relatives des acides linoléniques à l'acide linoléique dans les diverses huiles siccatives; plus les premiers y sont abondants, plus rapide est l'oxydation.

2° L'oxygène absorbé n'est pas seulement employé à satisfaire les valences libres des molécules non saturées : il engendre aussi et simultanément des groupements alcooliques.

S'il n'en était pas ainsi, — sans tenir compte des résultats de notre expérience sixième qui sont bien probants à cet égard, — on ne saurait s'expliquer qu'en oxydant à l'air son acide linoléique jusqu'à poids constant, Mulder soit arrivé à un acide contenant 61 pour 100 de carbone et 9.3 pour 100 d'hydrogène, composé qu'il a envisagé comme un second hydrate de son acide linoxyque : $C^{16}H^{26}O^{5}$. 2 $H^{2}O$.

3° Il semble y avoir parallélisme complet entre l'oxydation des acides oléiques siccatifs et l'oxydation de leurs sels.

4° Lorsque l'on expose des acides siccatifs pendant longtemps à l'oxydation atmosphérique ou bien qu'on les porte pendant quelques semaines à une température de 80° environ, après (ou pendant) l'oxydation, il y a formation d'anhydrides. Les produits d'oxydation à consistance poisseuse ou résineuse se métarmorphosent en composés solides, insolubles dans l'éther; et ceux-ci, saponifiés par les alcalis, reproduisent des acides solubles dans l'éther.

A quelle classe d'anhydrides avons-nous affaire? S'agit-il de la condensation de deux molécules en une avec perte d'eau? Y a-t-il, au contraire, formation d'anhydride aux dépens du groupe $CO^{2}H$ et d'un oxhydrile de la même molécule? Jusqu'à présent, nous manquons des éléments d'expérience qui permettraient de résoudre ces questions.

5° Nous admettons que les acides qui participent à l'oxydation des huiles et leur communiquent ainsi leurs propriétés siccatives sont les acides linoléique et linolénique, à l'exclusion de l'acide oléique ordinaire qui, cela est démontré, ne donne point de produits solides par l'oxydation au contact de l'air.

Nous n'avons pas cru nécessaire d'isoler les acides ainsi formés; nous admettons qu'ils sont analogues, sinon identiques, à ceux que nous avons obtenus par l'oxydation au permanganate en solution alcaline (voir le mémoire de Hazura), et il nous suffit d'avoir reconnu de quelle manière l'oxydation se fait. Nous croyons l'avoir montré de reste.

Un mot encore sur l'*acide oxylinoléique* ou *linoxyque rouge* de Mulder. D'après nos observations, nous ne sommes pas portés à admettre un acide oxylinoléique rouge produit de transposition moléculaire de l'acide blanc. La température à laquelle Mulder a soumis son produit expliquerait la partielle destruction de son acide linoxyque; de petites quantités d'un produit de décomposition ont pu communiquer à toute la masse la couleur rouge.

II. — *Sur la dessiccation des huiles* α. — D'après ce que nous avons vu, nous pouvons admettre que toutes les huiles siccatives, les huiles de lin, de chanvre, de noix, etc., se comportent de même au contact de l'oxygène atmosphérique, puisqu'elles contiennent toutes les glycérides des mêmes acides gras non saturés.

Mulder a obtenu avec toutes ces huiles, un produit final d'oxydation solide.

Nous pourrons donc étendre aux huiles de noix, de chanvre, etc., les résultats observés avec l'huile de lin.

Voici, en résumé, comment Mulder expose le phénomène de l'oxydation de l'huile de lin, exposée en couche mince, au contact de l'air.

L'oxydation, dit-il, commence par la glycérine et se porte ensuite sur l'acide linoléique. Celui-ci fixe de l'oxygène et se transforme en un anhydride d'acide oxylinoléique. Ce corps est insoluble dans l'éther (linoxyne de Mulder). Le phénomène ne s'arrête pas là et l'oxydation se porte ensuite sur l'acide oléique, plus tard sur les acides palmitique et myristique.

Le produit oxydé conserve son élasticité aussi longtemps qu'il contient encore ces derniers acides (oléique, palmitique, myristique) ; mais une fois ceux-ci oxydés, la masse devient friable, cassante, et la couleur qui a pu être incorporée à l'huile de lin ne se trouve plus protégée contre l'action de l'air. Le vernis ou la couleur perd, suivant l'expression de Pettenkofer, son individualité et ses caractères premiers.

Si l'explication de Mulder est exacte, une huile de lin, dont l'oxydation n'a pas dépassé la première phase, doit contenir des acides libres. Pour vérifier le fait, nous avons examiné une huile de lin devenue très épaisse, mais dont la croûte superficielle seule était déjà devenue insoluble dans l'éther.

1° Une huile, vieille de 4 ans, conservée dans un flacon mal bouché a donné un coefficient d'iode = 116.2, coefficient d'acidité = 8.9.

2° Une autre huile de lin, conservée de même dans la collection du laboratoire depuis 5 ans environ, marquait en iode = 115, en acidité = 12.1.

De l'huile de lin a été exposée en couche mince jusqu'à parfaite dessiccation. On lave avec beaucoup d'éther froid d'abord, ensuite chaud, et finalement à l'eau. Les propriétés physiques du produit sont celles que Mulder a indiquées. Quant à la composition chimique, nous avions surtout à nous assurer si ce produit est exempt de glycérine, comme le pense Mulder.

Nous faisons digérer 20 grammes de linoxyne avec de la lessive de potasse caustique de densité 1.27. Déjà à froid, il se forme une dissolution rouge. Nous chauffons ensuite; puis nous traitons par l'acide sulfurique dilué jusqu'à réaction faiblement acide, et nous séparons les acides déplacés en ajoutant un peu de paraffine. Le liquide aqueux séparé des acides est neutralisé par la potasse caustique, réduit au bain-marie à consistance de sirop. On extrait à l'alcool la masse cristalline de sulfate de potassium.

L'extrait alcoolique laisse par évaporation, un sirop épais, brun foncé, à goût sucré, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau, qui attire l'humidité de l'atmosphère en devenant plus fluide. Avec le borax et le phénol, avec le chlorure de benzoyle et la soude caustique, on obtient très nettement les réactions de la glycérine. La coloration brune foncée doit être attribuée à une impureté.

20 grammes de linoxyne ont fourni près de 1 gramme de glycérine.

Les acides résultant de la saponification sont repris par l'éther. Ils n'offrent pas trace de cristallisation ; ils se présentent sous la forme d'un sirop, aisément soluble dans l'alcool et l'éther ; coefficient en iode d'après Hübl : 28.8 et 29.4.

Le produit insoluble de l'oxydation de l'huile de lin n'est donc pas un *anhydride*, comme le pensait Mulder ; c'est un *glycéride*; bien plus, l'oxydation de ce produit est incomplète. Il n'est donc pas vrai que toute la glycérine de l'huile de lin s'oxyde d'abord et que cette oxydation se porte d'abord sur la glycérine de l'acide linoléique.

Comme le prouvent les coefficients d'acidité 8.9 et 12.1 trouvés pour de vieilles huiles de lin, l'oxydation commence bien par la glycérine; mais, sans doute, seulement par la glycérine unie aux acides oléique, palmitique et myristique. Ensuite, la linoléine s'oxyde également, et, sans qu'il y ait saponification, se transforme en glycéride d'acides oxyoléiques.

Nous nous proposons maintenant de voir ce que devient ce glycéride. Nous examinerons aussi ce qui advient par la suite des acides palmitique, oléique et myristique mis en liberté.

Nous publierons ultérieurement les résultats de nos études sur ces questions.

DOSAGE DE L'ACIDE SALICYLIQUE DANS LA BIÈRE ET DANS LES VINS

CONFÉRENCE TENUE DEVANT LA SOCIÉTÉ ALLEMANDE DE CHIMIE APPLIQUÉE

(*Zeitschrift für ang. Chem.*, juin 1888.)

Les procédés de recherche et de dosage de l'acide salicylique dans les liquides fermentés ou les produits alimentaires reposent tous sur l'extraction de l'acide salicylique par un véhicule qui dissolve mieux cet acide que le milieu où il est contenu. Il importe, dans le choix du véhicule, de ne pas seulement considérer la facilité avec laquelle il extrait l'acide salicylique, mais de tenir compte du plus ou moins d'autres substances extractives dont il peut se charger en même temps.

Weigert préconise, comme solvants, le chloroforme et le sulfure de carbone. Or ces deux liquides sont en réalité fort mal appropriés au but que l'on se propose.

Comparons les solubilités respectives de l'acide salicylique dans l'eau, le sulfure de carbone et le chloroforme. 100 centimètres cubes dissolvent :

Eau	0 gr. 225	d'acide salicylique.
Chloroforme	10 gr. 205	—
Sulfure de carbone	2 gr. 346	—

On voit donc, dès le principe, que de petites quantités d'acide salicylique ne seront pas extraites par le sulfure de carbone qui dissout très peu l'acide salicylique. A la vérité, ce solvant ne dissout pas non plus d'acide œnotannique; mais comme cet avantage ne ressort que lorsque l'on se trouve en présence de quantités minimes d'acide salicylique, que le sulfure de carbone est impuissant à dissoudre, cet avantage n'est qu'apparent (1).

La solubilité de l'acide salicylique dans le chloroforme est plus marquée, en sorte que l'on peut extraire des proportions plus faibles d'acide salicylique de la solution aqueuse. Mais le chloroforme dissout aussi l'acide œnotannique ainsi que certaines autres substances extractives, en sorte que ces impuretés suffisent à masquer la réaction de petites doses d'acide salicylique.

D'autres auteurs, notamment R. Portele, recommandent l'éther, qui dissout à la vérité beaucoup d'acide salicylique, mais qui prend en même temps des acides œnotanniques. Pour éviter le trouble que ceux-ci apportent à la réaction, Portele les élimine au préalable en ajoutant une dissolution de gélatine; il évapore à consistance de sirop, extrait à l'éther et caractérise l'acide salicylique dans le résidu de l'évaporation de l'éther par la réaction classique au chlorure ferrique. Ce procédé ne vaut rien non plus lorsqu'il n'y a en présence que de petites quantités d'acide salicylique; celui-ci se volatilise en effet lors de la concentration en forme de sirop, et, de plus, l'éther dissout encore de l'acide tartrique et d'autres substances extractives qui troublent la réaction violette ou même la masquent complètement.

On a proposé aussi l'alcool amylique, la benzine et d'autres substances.

Roese a préconisé un mélange à parties égales d'éther et de ligroïne (éther de

(1) L'auteur semble attribuer une importance capitale à la solubilité relative de l'acide salicylique dans l'eau et dans le véhicule avec lequel on prétend le reprendre. Or, le rapport des solubilités n'est pas le seul facteur qui commande le phénomène. Le partage d'un corps entre deux solvants liquides non miscibles dépend de beaucoup de circonstances encore peu connues. Le coefficient de solubilité relative est certes l'un des principaux, mais à côté de lui viennent agir et le rapport des masses de liquide, et surtout une sorte d'affinité spéciale mal définie. La résorcine, par exemple, est plus soluble dans l'eau que dans la benzine. Cela n'empêche pas que si l'on traite une solution de résorcine dans 4 litres d'eau par 1 litre de benzine les 9/10 de la résorcine passent dans ce dernier solvant.

pétrole). Celui-ci a l'avantage, à côté de son grand pouvoir dissolvant pour l'acide salicylique, de ne prendre, grâce à la présence du pétrole, que des traces d'autres substances extractives.

Les solubilités sont les suivantes :

100 centimètres cubes	d'éther dissolvent.....	36 gr. 3	d'acide salicylique.
100 —	de ligroïne...........	0 gr. 104	—
100 —	de mélange *a/a*.......	18 gr. 1	—

Voici le procédé indiqué par Roese :

Dans un entonnoir à robinet spacieux, on introduit 50 ou 100 centimètres cubes de bière suspecte et l'on acidule avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (au 1/10 cent. cub.). On agite fortement avec un volume égal de la liqueur éther-pétrole. Après un temps de repos, on laisse couler le liquide inférieur, puis on recueille la solution éthérée filtrée dans un petit matras.

On réduit à quelques centimètres cubes; on ajoute 3 à 4 centimètres cubes d'eau et l'on agite bien; on verse maintenant quelques gouttes d'une solution étendue de chlorure ferrique et l'on jette le tout sur un petit filtre de papier mouillé.

S'il n'y a pas d'acide salicylique en présence, le liquide filtré est quasi clair comme de l'eau, tout au plus coloré en jaune très léger, preuve que le solvant n'a pas pris de tannin du houblon. Mais s'il y a de l'acide salicylique, ne fût-ce qu'à l'état de *traces*, le liquide filtré offre la coloration violette que l'on sait.

Par ce procédé, Roese prétend avoir pu reconnaître jusqu'à 1 milligramme d'acide salicylique par litre dans la bière et 2 milligrammes par litre dans le vin.

L'auteur a essayé comparativement les procédés qui viennent d'être sommairement rappelés. Il a opéré sur de la bière, du vin blanc et du vin rouge additionnés de quantités connues d'acide salicylique.

QUANTITÉ D'ACIDE SALICYLIQUE EN GRAMMES par litre de liquide.		D'APRÈS ROESE.	D'APRÈS WEIGERT. au chloroforme.	D'APRÈS WEIGERT. au sulfure de carbone.	D'APRÈS PORTELE.
Dans le vin blanc..	0.0002....	Violet faible.	Brun.	Jaune.	Jaune brun.
	0.0015....	Violet marqué.	—	—	Brun.
	0.0030....	Id.	—	—	Brun rouge.
	0.0060....	Violet foncé.	—	—	Id.
Dans le vin rouge..	0.0002....	Extrait deux fois violet faible.	Brun foncé.	Jaune brun.	Brunâtre.
	0.0060....	Extrait de même violet foncé.	—	—	Jaune.
Dans la bière.....	0.0001....	Violet faible.	—	—	—
	0.0060....	Violet foncé.	—	—	—

On voit que les procédés de Weigert et de Portele donnent des indications douteuses, même lorsque les boissons contiennent 10 milligrammes d'acide salicylique au litre.

Or, l'intérêt que nous avons à posséder une méthode qui permette d'isoler et de reconnaître les plus petites traces d'acide salicylique, résulte du fait bien connu que le vin ou la bière, conservés en tonneaux, perdent peu à peu l'acide salicylique, jusqu'à n'en plus contenir que très peu, alors qu'ils ont été primitivement additionnés de doses massives de ce composé. Donc, toutes bières et tous vins dans lesquels nous trouverons de l'acide salicylique, en traces même minimes, doivent, par cela même, être tenus pour suspects.

Les procédés de dosage quantitatif de l'acide salicylique dans les bières et les vins,

peuvent être rangés en deux groupes. Dans l'un, nous rangeons le dosage colorimétrique par la réaction au perchlorure de fer, et dans l'autre, les procédés de dosage par pesée du résidu de l'extrait chloroformique plus ou moins purifié au préalable.

Les deux sortes de procédés sont entachés de telles causes d'erreurs, par le fait de la solubilité de l'acide salicylique dans le solvant neutre, des pertes par volatilité, etc., que les résultats qu'ils donnent sont tout au plus de grossières appréciations.

Or il paraît certain que plusieurs gouvernements ont prohibé d'une façon absolue le salicylage des bières, malgré les avantages sérieux qu'il peut présenter, en compensation d'inconvénients hygiéniques douteux, par la raison que nous ne possédons aucun moyen de dosage qui permette de déterminer la dose convenable d'acide salicylique et de fixer un maximum.

Roese et l'auteur ont fondé une méthode de détermination quantitative de l'acide salicylique sur les faits suivants :

1° Insolubilité des acides du vin et de la bière dans le mélange à parties égales d'éther sulfurique et d'éther de pétrole (ligroïne) ;

2° Équilibre fixe entre une solution aqueuse d'acide acétique et l'acidité qu'elle communique au mélange ci-dessus. Soit, en effet, une solution aqueuse d'une substance bien soluble dans l'eau et peu soluble dans le mélange éther-pétrole ; supposons les solvants employés à volumes égaux : une certaine proportion de la substance passera dans le mélange éthéré. Reprenons celui-ci et agitons-le avec un égal volume d'eau, un nouvel équilibre s'établit ; la substance dissoute par le mélange éthéré repasse dans l'eau jusqu'à ce que le rapport entre la quantité dissoute dans l'un et l'autre véhicule soit le même que dans la première opération. Dans le cas qui nous occupe, on arrive, grâce à cette circonstance, à éliminer presque en totalité l'acide acétique dissous par le mélange éther-pétrole.

En résumé, le procédé est basé sur les faits suivants :

a. L'acide salicylique se dissout presque entièrement dans le mélange éther-pétrole ; la portion qui reste dans le liquide essayé peut être exactement déterminée par le calcul.

b. A l'exception des acides acétique et carbonique, aucun des acides normaux de la bière ou du vin ne se dissout dans ledit mélange.

c. En agitant ensuite la liqueur éthérée avec son volume d'eau, on en élimine la presque totalité de l'acide acétique (1).

d. En concentrant par évaporation ce mélange éthéré, il ne se volatilise pas une quantité pondérable d'acide salicylique.

e. L'acide salicylique, enfin, peut être sûrement déterminé dans sa solution aqueuse par un titrage à l'alcali normal.

On opère de la manière suivante :

On agite 50 centimètres cubes du vin ou de la bière à l'essai avec 50 centimètres cubes du mélange à volumes égaux d'éther sulfurique et d'éther de pétrole, et 5 centimètres cubes d'acide sulfurique au dixième. L'essai se fait dans un entonnoir à robinet ovoïde muni d'un bon bouchon émeri. On mélange soigneusement les liqueurs à plusieurs reprises, puis on laisse reposer ; on favorise la séparation des couches en tournant doucement l'appareil autour de son axe vertical.

Si la séparation ne se fait pas bien, ce qui arrive avec quelques espèces de bières, on injecte à la pissette quelques gouttes d'alcool dans l'entonnoir et l'on agite aussitôt doucement.

La couche aqueuse inférieure est soutirée, et l'on cherche, en agitant doucement l'entonnoir, à réunir les gouttelettes de vin ou de bière qui adhèrent aux parois, de manière à obtenir une séparation aussi complète que possible.

On introduit ensuite dans l'appareil 50 centimètres cubes d'eau saturée d'éther, et

---

(1) Et sans doute aussi quelque peu d'acide salicylique, en raison même des principes invoqués par l'auteur.

l'on agite fortement. On opère comme ci-dessus la séparation des deux liquides; la plus grande partie de l'acide acétique dissous avec l'acide salicylique dans le solvant éther-pétrole se trouve ainsi éliminée.

Le contenu éthéré de l'entonnoir est versé ensuite dans un petit filtre de papier mouillé avec de l'éther. On le reçoit dans un matras de 200 centimètres cubes environ. Pour vider l'entonnoir, on verse par le col et non par la douille; on lave deux ou trois fois entonnoir, bouchon et filtre, avec quelques centimètres cubes d'éther-pétrole que l'on réunit à la liqueur principale : celle-ci est réduite par distillation à 10 centimètres cubes.

Après refroidissement, on ajoute 25 à 30 centimètres cubes d'eau, et l'on titre avec de la soude déci-normale, en se servant de la phénolphtaléïne, et en agitant vigoureusement après chaque addition d'alcali.

Comme l'éther marchand contient toujours de petites quantités d'acide, on détermine une fois pour toutes le nombre de divisions d'alcali titré nécessaire pour neutraliser 100 centimètres cubes de solvant éther-pétrole, et l'on porte en déduction l'acidité propre au solvant employé à l'analyse.

Cette méthode permet de doser avec exactitude encore 1 milligramme d'acide salicylique dans 100 centimètres cubes de vin ou de bière.

A la suite de cette communication, une discussion s'est engagée entre les membres présents de la Société. Nous en trouvons le compte rendu dans la « *Chemische-Industrie* », et nous pensons, vu l'intérêt du sujet, devoir la reproduire ici.

Dr Klinger. — Je n'ai pas étudié les procédés par agitation, mais j'ai maintes fois éprouvé la méthode proposée par Ince, dont le conférencier n'a point parlé. Seulement, pour la commodité et la facilité de la distillation, je l'ai effectuée avec le concours de vapeur d'eau. J'ai procédé pour l'acide salicylique de la même manière que Landmann recommande de le faire pour l'acide acétique. Je puis affirmer que des quantités très minimes d'acide salicylique, par exemple 10 milligrammes au litre, peuvent être reconnues très sûrement par cette méthode.

En passant, je dirai que j'ai essayé sans succès d'appliquer ce même procédé à l'extraction de l'acide borique qui, d'après les auteurs, est aussi volatil et entraînable avec les vapeurs d'eau. Je n'ai pas réussi de la sorte à séparer l'acide borique contenu dans le lait, par exemple.

On sait que l'on a recommandé, pour reconnaître l'acide salicylique dans la bière, d'y ajouter au préalable une solution de gélatine, à l'effet d'en éliminer le tannin. J'ai eu plusieurs bières, notamment une bière de Bavière et deux bières de garde wurtembergeoises à examiner au point de vue de l'acide salicylique, et je les ai additionnées de gélatine. Or, il ne s'est formé aucun précipité, pas même un trouble apparent.

Comme contrôle, j'ai fait fermenter un moût de bière à 12 pour 100, bouilli avec 2 pour 100 de houblon. Ce moût qui, avant la fermentation, précipitait abondamment la solution de gélatine, a fourni une bière qui se comportait absolument comme les bières de garde ci-dessus, c'est-à-dire qui ne se troublait nullement avec la gélatine. Le tannin du houblon aurait donc été décomposé pendant la fermentation? Cette question mériterait, je crois, d'être étudiée.

Dr Vogel. — On a dit tout à l'heure que l'acide salicylique ajouté à la bière disparaît avec le temps. J'ai eu beaucoup affaire à l'acide salicylique dans les brasseries bavaroises, et l'on m'avait demandé à cette époque d'en vérifier le fait. Jusque-là, j'admettais, sur les affirmations de Kolbe, que l'acide salicylique disparaît peu à peu dans la bière.

J'ai rempli un grand nombre de bouteilles avec de la bière salicylée, et, pour étudier l'action absorbante des copeaux de bois, j'en ai introduit dans mes bouteilles. Voici trois ans de cela. Mais chaque fois que j'ai recherché l'acide salicylique dans mes échantillons, j'en ai toujours obtenu la réaction bien marquée, bien que quelques bouteilles aient été littéralement bourrées de copeaux.

Plus tard, j'ai salicylé un moût avant fermentation, parce que plusieurs chimistes soutenaient que la levure absorbe elle-même et détruit l'acide salicylique. J'ai conservé

la bière obtenue dans un fût enduit de poix-résine et ajouté des copeaux de bois. Cette bière a maintenant deux ans, et cependant, il y a une quinzaine, j'ai pu y caractériser encore nettement l'acide salicylique.

Ce que M. Ripper vient de nous dire touchant la disparition de l'acide salicylique dans les boissons n'est donc pas plus exact pour la bière, alors qu'elle n'est pas mise en contact avec du charbon, que pour le vin.

Dr Roese. — Il faut s'expliquer. Souvent nous n'avons pu reconnaître l'acide salicylique, bien que, de l'aveu même des brasseurs, la bière examinée en contînt. Il y a là un fait qui n'est certes pas expliqué.

Dr Vogel. — De semblables cas se sont aussi présentés dans ma pratique. Je me suis expliqué le fait par la possibilité ou mieux par la probabilité que l'acide salicylique n'avait pas été ajouté dans tous les fûts. Et l'on peut se demander souvent si le chimiste expert est tombé sur le bon fût, puisque parfois il est appelé à examiner des bières qui, de l'aveu du fabricant, ont reçu des additions d'acide salicylique ou de sulfite de chaux et dans lesquelles l'expertise ne trouve rien du tout, parce que tous ces ingrédients n'ont pas été ajoutés à tous les fûts du brassin.

Dr Roese. — Il est établi que l'acide salicylique des vins est absorbé par le charbon animal ou le charbon de bois. Pour la bière, le cas est sans doute plus rare.

Dr Klinger. — J'ajouterai seulement que cette propriété du charbon est si bien connue, que l'on a été jusqu'à proposer d'extraire l'acide salicylique des bières au moyen du charbon, puis de récupérer l'acide salicylique absorbé en traitant le charbon par l'alcool.

NOUVEAU PROCÉDÉ DE PRODUCTION DU CHLORURE D'AMMONIUM

A L'AIDE DE L'AZOTE CONTENU DANS LA HOUILLE, LE COKE, LA CENDRE ET LA MATIÈRE ORGANIQUE EN GÉNÉRAL

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, novembre 1888.)

Par Andrew French.

Le procédé que je vais décrire est une découverte que j'ai faite il y a quelque temps pendant que je dirigeais la construction de quelques nouvelles dépendances de la fonderie de plomb située sur la Tyne.

Il se trouvait qu'à ce moment une grande quantité de cendres de fourneaux (contenant une proportion considérable de houille à moitié brûlée) versée sur un lot de terrain creux qui était destiné à servir de lieu de dépôt du plomb en barres, prit feu. La cendre ayant commencé à brûler sous un grand monceau de plomb, il devint nécessaire d'éteindre le feu.

Le moyen le plus simple de le faire, c'était d'amener l'eau qui s'écoulait en courant continu du bac où venait se condenser la fumée des fourneaux. C'est ce qui fut fait, et, au bout de quelques semaines, le feu fut complètement éteint.

Deux circonstances qui ont amené des conséquences inattendues, ont prêté un intérêt tout particulier au fait banal que je viens de relater. Premièrement, la cendre, avant d'être versée sur ce terrain, était toujours mouillée d'eau salée prise dans la Tyne, et était par conséquent imbibée d'une solution de sel marin. Secondement, l'eau du condenseur, également salée, était saturée d'acide sulfureux provenant de la fumée. Ces deux circonstances ont déterminé la formation, dans la combustion du tas de fraisil, d'une très grande quantité de chlorure d'ammonium.

Toute la surface du tas était littéralement couverte, comme de neige, de chlorure

d'ammonium étincelant. Il s'est formé dans quelques endroits des gâteaux de ce sel épais de 1 pouce à 1 pouce 1/2.

J'ai eu le plaisir de montrer le tas encore couvert de chlorure d'ammonium, à M. le professeur Dittmar, auquel je suis très reconnaissant de m'avoir donné des conseils précieux dans l'investigation des causes de cet intéressant phénomène.

A cette époque je partageais, avec beaucoup d'autres, l'espoir qu'un jour ou l'autre un bon procédé serait découvert pour transformer en ammoniaque l'azote de l'air, et j'ai cru un instant posséder ce procédé dans la découverte que je venais de faire. Mais M. Dittmar m'a engagé à abandonner cette idée et à chercher la source de l'ammoniaque dans l'azote contenu dans la houille à moitié brûlée. En me conformant à cet avis, j'ai pris un échantillon de cendre humectée d'eau salée et je l'ai brûlé dans un fourneau Cornish, en présence de la vapeur d'eau, de l'acide sulfureux et de l'air (en quantité limitée). De cette façon j'ai obtenu une production abondante de chlorure d'ammonium.

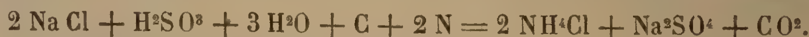
J'ai modifié de différentes manières les conditions de cette expérience et j'ai constaté qu'il se formait toujours du chlorure d'ammonium, quand l'air, la vapeur, l'acide sulfureux (ou un corps capable de fournir du soufre) et le sel marin se trouvaient en présence du combustible incandescent. Mais quand la vapeur, le soufre ou le sel était exclu, il ne se formait pas de sel ammoniac.

J'ai ensuite procédé à l'examen minutieux du tas. J'ai introduit un tube de verre dans une des fumerolles et aspiré une quantité mesurée de la vapeur qui s'en dégageait. J'ai fait passer les gaz à travers un cylindre de verre rempli de coton destiné à retenir le chlorure d'ammonium qui ne se serait pas condensé dans le tube. J'ai trouvé qu'un pied cube de gaz contenait 7 grains 5 de chlorure d'ammonium. Les gaz dans l'aspirateur étaient constitués en majeure partie par de l'acide carbonique et de la vapeur mélangés avec de l'azote atmosphérique. Ils ne contenaient ni acide sulfureux, ni hydrogène sulfuré, ni sulfure de carbone, et je n'y ai pas décelé de cyanogène, quoique, dans mes expériences de laboratoire, j'aie obtenu plusieurs fois du cyanogène à côté du chlorure d'ammonium.

En creusant dans le tas après qu'il a été éteint, j'ai trouvé du sulfate de sodium en abondance et très peu de chlorure de sodium. Il était donc évident que le sel marin s'était transformé en sel de Glauber.

Je suis arrivé à la conclusion que la réaction qui a lieu dans des conditions indiquées plus haut, peut être interprétée ainsi qu'il suit :

Lorsque la houille ou une autre matière organique est brûlée dans une quantité limitée d'air en présence de la vapeur d'eau, de l'acide sulfureux et du sel marin, la totalité de l'azote organique ou combiné se convertit en chlorure d'ammonium, suivant l'équation :



$$2\,NaCl + H^2SO^3 + 3\,H^2O + C + 2\,N = 2\,NH^4Cl + Na^2SO^4 + CO^2.$$

Je crois que cette formule peut aussi expliquer le fait de la formation du chlorure d'ammonium au voisinage des houillères en feu. Ainsi, par exemple, on lit dans la *Chimie* de Dumas (vol. 1, p. 617) : « Un phénomène remarquable s'est présenté dans une houillère brûlante, près Saint-Étienne : c'est la production en très grande quantité du chlorure d'ammonium. La distillation de la houille fournit toujours de l'ammoniaque, par conséquent il n'est pas difficile de concevoir sa présence dans un cas analogue. Il n'en est pas de même de l'acide chlorhydrique, car nous avons vu que M. Karstein a en vain cherché cet acide dans les différentes variétés de la houille. On peut pourtant admettre que l'ammoniaque s'est trouvée capable d'emprunter les éléments de l'acide chlorhydrique aux chlorures terreux que les eaux qui suintent à travers les rochers de cette localité, contiennent toujours. Quoi qu'il en soit, les fumerolles produites par le feu dégagent continuellement de la vapeur de chlorure d'ammonium, à côté des produits ordinaires de la combustion de la houille, le sel se condense sur les corps environnants en forme de dépôt cristallin qui est enlevé et dissous par la pluie. Il ne serait peut-être pas impossible de tirer profit de ce produit. Il suffirait pour cela de

construire sur les fumerolles un hangar de planches ; le sel déposé pourrait de temps en temps être recueilli. »

On lit encore dans la *Minéralogie* de Jameson (vol. 3, page 13), que « le chlorure d'ammonium se rencontre au voisinage des gisements de houille brûlants en Angleterre et en Ecosse. »

Ainsi que l'on sait, la houille contient toujours plus ou moins de soufre, et les eaux des mines de charbon renferment souvent de grandes quantités de chlorure de sodium. La houillère venant à prendre feu dans ces conditions, il doit nécessairement se produire du chlorure d'ammonium, si la réaction que j'ai expliquée plus haut est juste.

Je puis dire que les expériences de laboratoire faites avec de la houille, du fraisil, du schiste bitumineux, de la bourbe d'égout, des algues et d'autres substances, ont démontré que, dans tous les cas, l'azote de ces corps s'était transformé en chlorure d'ammonium.

J'ai employé la méthode suivante :

La substance azotée a été mélangée avec de l'argile exempte d'azote, additionnée d'une petite quantité de sel marin et de pyrites ferriques moulues et moulée en une petite brique. J'ai brûlé celle-ci dans un tube de porcelaine en y faisant passer un courant d'air et de vapeur.

Voici quelques-uns des résultats obtenus dans ces expériences avec de la houille de différentes provenances :

	NH^4Cl	
Black's Slamanancoal.	129.6	livres par tonne.
Clyde Company's Ellcoal.	101.2	—
— Jewelcoal. . . .	138.8	—
Coke.	96.8	—

Expériences avec du schiste bitumineux épuisé.

Au début de mes expériences, on m'a suggéré l'idée que le schiste bitumineux épuisé provenant des fabriques d'huile minérale, pourrait donner de très bons résultats au point de vue de la production du chlorure d'ammonium. En conséquence, je me suis mis d'accord avec l'administration de la fabrique d'huile de Broxburn pour faire une expérience sur une petite échelle avec le contenu d'une des cornues de M. Kerderson.

Avant le commencement de l'expérience, je croyais que le mode opératoire le plus commode consisterait à jeter le schiste épuisé pendant qu'il est chaud dans de l'eau contenant une petite quantité de sel marin, à le placer ensuite dans un four à chambres ou à en faire un tas, et à laisser brûler celui-ci dans une atmosphère chargée de vapeur d'eau et d'acide sulfureux. Mais on m'a fait savoir qu'il serait plus commode de chercher à traiter le schiste dans la chambre à combustion au-dessous de la cornue. Un tube à vapeur a donc été placé sous les barres de la cornue et, quand la charge en incandescence a été versé dans la chambre, une quantité de sel marin a été jetée dessus. L'expérience a complètement échoué. Une simple réflexion pouvait en effet montrer qu'il était absolument inutile de la faire, car le schiste déchargé de la cornue dégage encore des matières volatiles et continue d'en dégager pendant tout le temps qu'il reste dans la chambre à combustion. Il est par conséquent impossible que la vapeur et le sel qui est volatilisé par la chaleur, puissent pénétrer à l'intérieur de la masse et réagir sur l'azote.

Dans une expérience ultérieure, du schiste épuisé, éteint dans de l'eau salée, a fourni, après avoir été brûlé dans un petit four, un rendement satisfaisant en chlorure d'ammonium, rendement qui, j'espère, pourrait en rendre la fabrication lucrative.

Je ferai observer que les échantillons de schiste épuisé, soumis à l'analyse suivant cette méthode, ont fourni de 40 à 42 livres de chlorure d'ammonium par tonne.

D'autres expériences ont été faites, dans des fourneaux à chaudières, avec des

résultats variables ; mais dans tous les cas le rendement en chlorure d'ammonium a été très considérable.

La houille a été humectée avec de la saumure et mélangée avec des pyrites ferriques qui devaient fournir de l'acide sulfureux, un jet de vapeur a été dirigé à travers la grille et les fumées ont été amenées dans un condenseur.

Dans une expérience, 5 cwts (254 kilos environ) de houille employée ont donné 12 livres (5 kilos) de chlorure d'ammoninm, soit environ 48 livres (20 kilos) par tonne (1016 kilos). Mais ce nombre ne représente pas le rendement total, une quantité considérable de chlorure d'ammonium s'étant condensée dans les tuyaux et les passages.

Dans un autre essai, cinq tonnes de cette houille ont été consumées, mais une partie seulement des fumées produites a été lavée. Vers la fin de l'expérience, l'eau contenait 72 livres de chlorure d'ammonium, mais les tuyaux étaient couverts d'une couche épaisse de suie qui renfermait de 27 à 35 pour 100 de chlorure d'ammonium. La suie était presque dure au toucher et offrait un aspect granuleux, grâce à la grande quantité de sel ammoniac qu'elle contenait.

Ces expériences ont été faites en partie dans les mêmes conditions désavantageuses que celles décrites plus haut (expériences avec les schistes bitumineux faites dans l'usine de Broxburn) : dans les fourneaux à chaudières le sel marin et l'acide sulfureux n'agissaient pas de toute leur masse sur l'azote de la houille.

J'ai fait aussi une expérience avec des cendres provenant des boîtes à ordures, et le résultat en a été très satisfaisant quand au rendement en chlorure d'ammonium, mais j'ai éprouvé une grande difficulté à séparer les matières combustibles de celles qui ne l'étaient pas.

Une tonne de cendres humides a fourni 80 livres de chlorure d'ammonium. Mais les cendres contenaient une certaine quantité de vieilles chaussures de cuir et d'autres matières de cette sorte qui ont contribué à augmenter le rendement réel des cendres en sel ammoniac.

Une expérience de laboratoire avec un gâteau de bourbe d'égout (humide) a donné 44 livres 8 de chlorure d'ammonium par tonne.

On me demandera certainement, si le procédé que je viens de décrire est d'une utilité quelconque au point de vue industriel. Ma réponse sera qu'il ne saurait, à l'heure qu'il est, être appliqué à la fabrication industrielle du sel ammoniac. Mais j'espère que le temps n'est pas loin où le chlorure d'ammonium fabriqué par mon procédé, deviendra l'une des sources les plus importantes de l'ammoniaque, vu qu'il offre une substance qni se prête également à la fabrication de l'ammoniaque liquide et du carbonate d'ammoniaque.

Historique.

1862. — Wm Hunt proposa de faire passer de l'acide chlorhydrique ou du chlore, en même temps que de la vapeur d'eau et de l'air, ou « *l'azote non combiné* » des hauts fourneaux, à travers du coke, de la houille ou un autre combustible en incandescence. Il affirmait que le carbone décomposerait la vapeur et mettrait en liberté de l'hydrogène naissant qui se combinerait à l'azote libre pour former de l'ammoniaque. Celui-ci s'unirait à l'acide chlorhydrique pour donner du chlorure d'ammonium.

Les chlorures de quelques métaux pourraient être employés à la place de l'acide chlorhydrique.

1875. — Ernest Solvay proposa de faire passer de la vapeur d'acide chlorhydrique, de la vapeur d'eau et de *l'air atmosphérique ou de l'azote* à travers le combustible incandescent des fours à chaux. A la place de l'acide chlorhydrique, on peut employer les chlorures de différents métaux.

1878. — Procédé de MM. Clark et Smith pour produire de l'ammoniac à l'aide de l'azote de l'air.

1879. — Procédé de M. Tucker } Ammoniac à l'aide de l'azote
— Procédé de MM. Bickmann et Thomson } de l'air.

1880. — MM. Joung et Beilby firent leurs célèbres expériences que je n'ai pas besoin de décrire.

En 1883, Ludwig Mond, s'étant inspiré de ces expériences, proposa de brûler de la houille, avec une quantité limitée d'air, en employant de la vapeur d'eau ou de l'eau pulvérisée. De cette façon, il obtenait la totalité de l'azote de la houille à l'état d'ammoniaque libre qu'il condensait dans une solution de chlorure de calcium, de chlorure de magnésium ou d'acide sulfurique.

En 1884, je découvris la méthode dont a lu plus haut la description. A. B.

FABRICATION DE L'ALUMINIUM PAR LE PROCÉDÉ DE CASTNER

(*Chemical News*, 10 août 1888.)

La production de l'aluminium à bas prix a, pendant ces dernières années, été l'objet de beaucoup de recherches de la part des métallurgistes, mais jusqu'à récemment ces recherches n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Des progrès partiels ont pourtant été réalisés dans les procédés de fabrication de ce métal, progrès partiels qui ont permis de l'obtenir à l'état plus pur et à coût réduit. Sous ce rapport, nous n'avons qu'à mentionner le procédé de Webster, mis en pratique, comme on nous le fait savoir, à Solihull, près Birmingham; la méthode électrolytique de MM. Cowles, appliquée actuellement sur une grande échelle; le procédé électrolyrique du docteur Kleiner, de Zurich, qui décompose par un courant électrique le fluorure double d'aluminium et de sodium (cryolite). Mais jusqu'ici le prix de revient de l'aluminium reste trop élevé pour que l'usage de ce métal puisse se généraliser.

L'« Alumininium Company Limited », à Birmingham, vient d'introduire un procédé qui — même en tenant compte de l'optimisme des inventeurs — doit considérablement réduire le coût de la fabrication de l'aluminium. L'inventeur de ce procédé est M. H.-Y. Castner, de New-York, qui a fait beaucoup de recherches sur cette importante question. Il y a deux ans, il a établi une usine modèle à Lambeth et a réussi à convaincre les métallurgistes les plus expérimentés qu'il pouvait fabriquer du sodium à un cinquième et de l'aluminium à un tiers de leurs coûts respectifs actuels. Sur la foi de ces résultats l'« Aluminium Company » s'est constituée et a érigé une fabrique à Oldbury, près Birmingham, qui a commencé avec succès ses opérations il y a quinze jours environ. Le 28 juillet passé, le procédé a été montré en pleine opération aux représentants de la science et des arts qui ont visité la fabrique.

La fabrication d'aluminium s'effectue en quatre phases :

1° Production de sodium par le procédé Castner;

2° Production de la quantité nécessaire de chlore par le procédé Weldon;

3° Production d'un chlorure double d'aluminium et de sodium par un procédé nouveau inventé et breveté par Castner;

4° Réduction de ce chlorure double à l'aide du sodium.

La première amélioration importante est celle que M. Castner a apportée dans la fabrication du sodium avec la soude caustique. La réduction s'opère dans des cornues d'acier à l'aide du carbure de fer et à la température relativement basse de 800°, tandis que l'ancien procédé exigeait une température de 1,500°. Six livres de soude caustique et 5 livres de carbure de fer fournissent une livre de sodium. L'économie réalisée dans les frais de production est telle qu'une livre de sodium coûte actuellement 9 deniers (0 fr. 90), tandis que le prix du sodium fabriqué par les procédés antérieurs au procédé Castner était de 6 shillings (7 fr. 20) par livre. Nous n'avons pas à insister sur les avan-

tages que peut donner le sodium à bas prix, même en dehors de la fabrication de l'aluminium.

En ce qui concerne la production du chlore, il faut constater ce fait intéressant que MM. Chance frères, de Birmingham, les célèbres fabricants d'alcalis, fournissent à l'« Aluminium Company » la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique en retour du carbonate de soude brut qui résulte de la fabrication de sodium.

Le chlorure double d'aluminium et de sodium est préparé en faisant passer un courant de chlore sur un mélange d'alumine, de sel commun et de carbone placé dans des grandes cornues spécialement construites et chauffées à une température élevée. Le chlorure formé distille et est recueilli dans des condenseurs. La fabrique peut produire journellement 6,000 livres de chlorure double contenant 12 pour 100 d'aluminium et fournissant en pratique 10 pour 100.

La dernière phase, l'extraction de l'aluminium, s'effectue dans de grands fourneaux, dont chacun reçoit une charge de 80 livres de chlorure double, 25 livres de sodium et 30 livres de cryolite qui joue le rôle d'une scorie. La charge est chauffée pendant deux heures environ à 1,000° et fournit un rendement de 8 livres d'aluminium dans lequel les impuretés ne dépassent pas 2 pour 100.

Les fabricants espèrent que laproduction journalière de sodium atteindra 1,500 livres, celle d'aluminium étant de 500 livres. La production totale d'aluminium dans le monde entier a été jusqu'ici de 50 livres par jour.

Les nombreux usages auxquels se prête l'aluminium sont déterminés par son poids spécifique peu élevé qui est de 2.67 (le quart de celui de l'argent et le tiers de celui du fer) ; sa résistance énorme à la tension, soit à l'état pur, soit à l'état d'alliages, sa résistance à l'action oxydante de l'air, même aux températures relativement élevées, et de l'hydrogène sulfuré ; la beauté de ses alliages et, finalement sa sonorité. Cette dernière propriété fait de l'aluminium le métal le plus approprié à la fabrication de cloches, tandis que sa légèreté le rend propre à la confection des instruments de musique, etc.

L'aluminium remplacera certainement le cuivre dans toutes les parties des balances, microscopes, télescopes et autres instruments scientifiques qui se font actuellement de ce métal.

La question du prix a été jusqu'ici la seule objection à l'emploi de l'aluminium pour la fabrication des fils télégraphiques. Les fils de cette sorte seront d'une grande utilité dans le cas de télégraphes de campagne qui sont une partie indispensable des opérations militaires modernes. Il est évident que, toutes choses égales d'ailleurs, un poids donné d'aluminium fournirait trois fois autant de fils que le même poids de fer. Un soldat pourrait donc porter 3 kilomètres de fils d'aluminium, avec la même facilité qu'il porterait 1 kilomètre de fil de fer. D'autre part, les supports que nécessiterait la pose de fils d'aluminium seraient beaucoup plus légers et moins encombrants.

La vaisselle d'aluminium ne le cède en rien comme aspect à la vaisselle d'argent et ne se ternit pas. Un alliage d'une partie d'aluminium et de neuf parties de cuivre rivalise avec l'or comme beauté et permanence, et est employé depuis un certain temps dans la fabrication de boîtes de montre, de chaînes, de porte-mines, etc.

Dans ces jours de grands préparatifs de guerre, l'un des plus grands usages de l'aluminum à bas prix sera, peut-être, la production de bronzes aluminiques. Des expériences officielles faites en Angleterre et ailleurs, ont démontré que ces matériaux résistent à la tension avec une force qui est bien supérieure à celle du fer forgé ou de l'acier, étant coulés en canons lourds.

Des canons de cette sorte pourraient par conséquent être coulés dans des fonderies ordinaires et achevés au tour, en rendant inutiles toutes les opérations compliquées et coûteuses que nécessite la fabrication des grands canons d'acier. M. Nordenfelt a découvert que des matériaux de la même force que le fer forgé peuvent être obtenus en incorporant une petite quantité d'aluminium dans le métal fondu.

Tous ces usages et beaucoup d'autres qu'il est facile de prévoir n'attendent que la production d'aluminium à bas prix pour entrer en pratique.

Le coût de l'aluminium est actuellement de 40 à 45 shillings (48 à 54 francs) par livre. Le procédé de Castner le réduit à 15 shillings (18 francs). Ce prix peut encore sembler bien élevé.

Mais il ne faut pas oublier que, en raison de la pesanteur spécifique basse de l'aluminium, ce métal peut remplacer trois fois son poids de métaux industriels ordinaires. Il est du reste à croire que des perfectionnements qui seront sans doute apportés dans le procédé Castner, ne tarderont pas à réduire considérablement le coût de la production de l'aluminium.

TRAITEMENT CHINOIS DES MINERAIS DE COBALT

Par Thos. Ide Bowler.

(*Chemical News*, 31 août 1888.)

Ayant eu l'occasion de visiter une verrerie chinoise à Canton, j'ai pu me procurer des spécimens de *lam-o-li-shek* (pierre de verre bleue), employée par ce peuple ingénieux pour colorer en bleu le verre, et aussi pour colorer la porcelaine. Que je sache, les Chinois ne possèdent pas l'art de fabriquer du verre incolore. Ils achètent le vieux verre cassé provenant de l'Amérique ou de l'Europe qu'ils assortissent suivant la couleur et la qualité et font fondre dans des pots de 0 m. 67 de haut, de 0 m. 40 de diamètre dans la partie la plus large et de 0 m. 11 de diamètre dans l'ouverture. Un ou deux de ces pots sont placés dans un petit fourneau rectangulaire de construction extrêmement primitive. Le combustible employé est l'anthracite dont il faut 150 à 200 kilogrammes pour faire fondre le contenu d'un pot. Le tube à souffler est très léger et court. Les moules sont faits d'argile avec du poussier, tandis qu'un tas de cendre et de paille sert de four pour fixer la peinture en apprêt.

Quelque surprenant que puisse sembler ce fait, les ouvriers chinois arrivent à séparer à l'aide de leur petit appareil le cobalt d'avec le fer, le manganèse et le nickel, quand la proportion de cobalt contenu dans le minerai ne dépasse pas 2.40 pour 100.

Le minerai brut est d'abord lavé avec soin, et chaque pièce est frottée avec une brosse pour séparer l'argile ferrugineuse qui y adhère. Il est ensuite séché et réduit en poudre. Celle-ci est moulue avec de l'eau dans un moulin à bras, une petite quantité de poudre étant de temps à autre introduite dans le moulin et entraînée par le courant d'eau.

Le mélange s'écoule dans un réceptacle où, vers la fin de la journée, un ouvrier le remue avec soin et le laisse rasseoir pendant la nuit.

Le lendemain, il soutire l'eau et enlève la portion supérieure du dépôt, portion supérieure qui contient la presque totalité des substances terreuses du minerai, la portion inférieure étant composée des parties constitutives, lourdes du minerai, les oxydes de fer, de manganèse, de nickel et de cobalt. Cette portion est retirée, mélangée avec une petite quantité de borax et introduite dans le pot avec un lot de verre cassé.

Pendant les douze heures qui suivent le commencement de l'opération, la masse fondue est d'un noir verdâtre sale. Cette coloration fait graduellement place à un bleu clair qui possède plus ou moins la nuance d'améthyste due à l'oxyde de manganèse. Le fer et le nickel semblent avoir été presque entièrement désoxydés, car au bout de 36 à 40 heures de calcination, les couleurs communiquées par ces métaux sont à peine appréciables dans le verre. La portion inférieure du verre contenu dans le pot est rejetée comme n'ayant aucune valeur.

Pour la peinture sur porcelaine, les Chinois frottent le même minerai avec du feldspalt, du caolin blanc et une grande quantité de borax. La fritte ainsi obtenue est moulue en une poudre très fine et employée ensuite pour peindre sur le biscuit, le mode d'opérer étant, à Canton, celui-ci :

L'ouvrier prend le biscuit calciné et le couvre d'un enduit blanc de borax, de feldspath et d'argile, et, quand celui-ci est suffisamment sec, il peint sur lui, et cuit ensuite dans une seule et même opération l'émail et la couleur. Le fourneau aux biscuits affecte la forme d'un rucher circulaire. Du côté opposé à celui où est située la porte d'allumage, se trouvent trois cheminées dont les ouvertures se trouvent au bas du fourneau. Le fourneau allumé, on maçonne presque entièrement la porte d'allumage, en ne laissant qu'un petit trou de quelques centimètres carrés pour insérer les rameaux de sapin et l'herbe sèche qui servent de combustible.

Un échantillon du minerai a donné à l'analyse les résultats suivants :

Oxydes de fer	35	pour 100.
Oxydes de manganèse	13.10	—
Oxydes de nickel	3.50	—
Oxydes de cobalt	2.40	—
Gangue	46.00	—

La gangue était composée, pour la plus grande partie de silice et de silicates d'alumine.

Le minerai se rencontre au pied d'une chaîne de collines sablonneuses près de la ville de Msang-Sheng. La formation géologiqne est probablement le cambrian supérieur.

Les recherches géologiques ne peuvent être effectuées qu'avec les plus grandes difficultés dans ce pays où, en dehors des limites étroites désignées par les traités, tout étranger risque sa vie au milieu d'une population hostile dont le salut le plus amical est : *Sat ne fanqui lo* (sois décapité, diable d'étranger), et : *pah shan* (rôdeur de montagne, tigre), ce qui est une sorte d'invite à tous les voisins de s'unir pour exterminer le visiteur nuisible.

Hong-Kong, le 16 juillet 1888.

SUR L'ACTION RÉDUCTRICE DE L'HYDROGÈNE EN PRÉSENCE DU PLATINE

Par M. Stephen Cooke.

(*The Chemical News*, 31 août 1888.)

Il y a quelques années, j'ai fait une série d'expériences en vue de mettre en lumière l'action de l'hydrogène sur des solutions qui semblaient pouvoir être réduites par ce gaz. Mais, avec l'hydrogène seul, je n'ai observé dans la plupart des cas aucune action réductrice. Il m'est alors venu l'idée que cette action pouvait être provoquée par la présence du platine finement divisé. Quoique la propriété qu'a cette substance de déterminer la combinaison des gaz entre eux soit bien connue, on ne l'a pas, que je sache, beaucoup employée pour provoquer ou accélérer l'action entre gaz et liquides.

Gladstone et Tribe (1) ont démontré que l'hydrogène retenu par des métaux finement divisés est analogue dans son action à l'hydrogène naissant. La même conclusion peut être tirée de mes expériences personnelles qui ont été faites dans des conditions toutes différentes, et ont été beaucoup plus étendues que celles des chimistes qui viennent d'être mentionnés.

J'ai fait la plupart de mes expériences dans des tubes de 30 à 40 centimètres de long et de 15 millimètres de diamètre et ayant un bout scellé. Une pièce de platine, de même longueur que le tube et pouvant y entrer librement, est placée dans le tube et attachée par un fil soudé dans le bout scellé de celui-ci et servant d'électrodes. La pièce de platine peut être couverte, à l'aide de l'électrolyse, d'un enduit de noir de platine qui peut facilement être renouvelé sans qu'il soit nécessaire de retirer du tube

(1) *The Journal of the Chemical Society*, t. 33, p. 306, 1878.

la pièce de platine; on n'a qu'à remplir le tube de chlorure de platine et de relier les électrodes avec celles d'une pile électrique.

La pièce de platine ainsi préparée perd graduellement son activité ou la puissance de provoquer la combinaison entre gaz et liquides. Quand on est en présence de l'hydrogène se combinant à un liquide, cette perte d'activité se traduit presque entièrement par une action plus lente, la *nature* de la modification des deux substances restant la même. Mais, dans le cas où l'hydrogène se combine avec quelques gaz, non seulement la célérité de l'action, mais encore la nature de la modification chimique subissent l'influence de l'activité du platine. Mais cela est peut être dû à la température plus élevée produite dans la réaction, et non pas à l'activité plus grande de l'hydrogène condensé.

L'efficacité du platine préparé peut facilement être essayée, en introduisant dans le tube des gaz électrolytiques. Un tube fraîchement préparé a rapidement été rempli de gaz électrolytiques. Pendant cinq ou six secondes, il y a eu contraction rapide, suivie d'une explosion. Dans un tube semblable qui avait servi pendant plusieurs mois, la contraction a été beaucoup plus lente (elle a duré de dix à quinze minutes), il ne s'est pas produit d'explosion.

Dans un tube contenant du platine qui n'a pas été spécialement préparé, les gaz ont mis trente heures environ à disparaître.

L'hydrogène a dans la plupart des cas été préparé par l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu pur; mais dans quelques cas il l'a été à l'aide de l'acide sulfurique et du zinc.

Les expériences ont été conduites de la manière suivante :

Le tube était chaque fois rempli de la solution en expérience; la solution était ensuite déplacée par de l'hydrogène, et le tube rempli de ce gaz était abandonné sur la solution.

Avec des liquides corrosifs, on peut employer, à la place du tube décrit plus haut, un tube en V dont une moitié est scellée et contient la pièce de platine.

Acide azotique.

Un grand nombre d'expériences ont été faites en vue d'étudier l'action réductrice de l'hydrogène condensé sur l'acide azotique et d'autres composés oxygénés de l'azote. Comme l'action de l'hydrogène peut être étudiée sur chaque composé indépendamment des autres et que cette action ressemble beaucoup à celle de l'hydrogène naissant, les résultats pouvaient jeter quelque lumière sur la question difficile et compliquée de l'action des métaux sur l'acide azotique.

Un tube rempli d'hydrogène électrolytique a été abandonné pendant six semaines sur de l'acide azotique (densité 1.42). Au bout de ce temps, il ne s'est produit aucune absorption. Des tubes semblables ont été gardés pendant plusieurs mois sur de l'acide azotique un peu plus étendu, mais dans aucun cas le volume de l'hydrogène ne s'est contracté. Cela montre la remarquable différence qui existe entre l'hydrogène ordinaire ou moléculaire et l'hydrogène naissant, différence qui est généralement attribuée à l'agrégation atomique différente.

L'hydrogène qui se trouve au contact d'une pièce de platine préparée comme il a été indiqué plus haut, agit très facilement sur l'acide azotique. Si l'on emploie l'acide de la densité 1.42, des fumées rouges apparaissent presque immédiatement et atteignent leur maximum dans quelques minutes. Le volume de l'hydrogène se contracte graduellement, mais le gaz n'est pas absorbé avant une heure ou deux, à moins que le tube ne soit agité. L'acide prend une coloration jaune, s'étant évidemment réduit en acide azoteux.

Avec un acide plus étendu, les résultats sont semblables, mais les fumées sont moins rouges. Quand l'acide est bien faible, il ne se dégage point de fumées rouges. Il en résulte que l'action a lieu entre l'hydrogène et les vapeurs d'acide azotique.

Lorsque l'acide azotique (densité 1.42) est étendu de quatre ou cinq fois son volume

d'eau, il subit encore bien rapidement l'action de l'hydrogène, la conctraction du gaz étant de 40 à 50 millimètres à l'heure, suivant la fraîcheur du noir de platine.

L'acide qui en résulte possède l'odeur de l'acide azoteux et exerce une action réductrice sur le permanganate de potasse. Si l'acide azotique est plus étendu, l'action est plus lente, mais elle existe toujours et je n'ai pas fixé sa limite la plus basse. Avec l'acide normal, l'action est excessivement lente. Dans l'une de mes expériences, la contraction a été en sept jours de 30 millimètres seulement. Avec l'acide demi-normal, l'action a été à peu près la même.

La chaleur accélère grandement l'action de l'hydrogène sur les acides étendus. Dans les expériences de cette sorte, on remplit le tube d'hydrogène jusqu'aux trois quarts environ, et on le scelle ou on le ferme avec un bon bouchon. On attache le tube et on le place au bain-marie dans une position oblique, pour mettre au contact de l'acide une surface aussi grande que possible de la pièce de platine. Lorsqu'un tube contenant de l'acide azotique normal a été chauffé dans ces conditions, la presque totalité d'hydrogène a été absorbée au bout de deux heures, et le contenu du tube a donné les réactions de l'acide azoteux et a aussi indiqué la présence d'une trace d'ammoniaque par le réactif de Nessler.

L'acide azotique demi-normal, traité de la même façon, a fourni un résultat semblable. Il s'est produit moins d'acide azoteux et un peu plus d'ammoniaque. Avec l'acide 1/8 normal, l'action a été plus lente, mais par l'échauffement pendant six heures au bain-marie, l'hydrogène a été absorbé presque entièrement. Avec l'acide azotique 1/16, 1/32 et 1/64 normal, l'action a été à peu près la même. Dans un espace de temps de 5 à 8 heures, l'hydrogène disparaissait et le résidu dans le tube donnait dans chaque cas les réactions de l'acide azoteux et de l'ammoniaque. Je n'ai pas fait d'expériences avec de l'acide azotique plus étendu.

L'action de l'hydrogène condensé sur les solutions étendues d'acide azotique est intéressante à ce point de vue qu'elle montre l'activité de l'hydrogène qui se trouve à cet état. A titre de comparaison, j'ai fait l'expérience suivante : J'ai soumis à l'électrolyse de l'acide azotique de la même forme, en employant un courant très faible. Une partie de l'hydrogène, mis dans ces conditions en liberté, réduit une certaine quantité d'acide, mais une autre partie apparaît toujours à l'état libre au pôle négatif, ce qui prouve qu'à cet état l'hydrogène ne réduit que difficilement et incomplètement l'acide ainsi étendu, tandis que le même acide subit facilement l'action de l'hydrogène condensé, action aidée d'une chaleur modérée.

Azotates.

Les azotates sont tous réduits par l'hydrogène condensé, mais l'action n'est pas aussi rapide que dans le cas de quelques autres solutions. L'hydrogène abandonné sur une solution saturée d'azotate de potasse a été absorbé en six jours. La solution dans le tube sentait l'ammoniaque et contenait de l'azotite de potasse.

L'azotate de soude a donné un résultat analogue. L'hydrogène scellé avec une forte solution d'azotate de potasse dans un tube contenant une pièce de platine, agissait beaucoup plus rapidement par l'échauffement au bain-marie. Au bout de deux heures et demie, le gaz a presque entièrement disparu, la solution sentait fortement l'ammoniaque et contenait un azotite.

De l hydrogène abandonné dans un tube semblable, mais sans platine sur une solution concentrée de nitre, ne s'est point contracté au bout d'un mois. Le même tube scellé et chauffé à 100° au bain-marie, n'a donné aucun signe de contraction.

Une feuille de platine chiffonnée et couverte de noir de platine a été placée dans un flacon et à moitié couvert d'une solution d'azotate de potasse. Le flacon ayant ensuite été rempli d'hydrogène et chauffé au bain-marie, la solution a montré au bout de quelques minutes une réaction alcaline et il s'est dégagé de l'ammoniaque.

D'autres azotates sont aussi réduits par l'hydrogène condensé. Ceux de baryum et de

calcium, par exemple, sont graduellement réduits à la température ordinaire et beaucoup plus rapidement à la température de l'ébullition de l'eau.

Azotate de cobalt. — Un tube (sans platine), contenant de l'hydrogène a été abandonné pendant plusieurs semaines sur une forte solution d'azotate de cobalt. Aucun signe d'absorption n'a été constaté au bout de ce temps. Mais en présence d'une pièce de platine couverte de noir de platine, il y a eu contraction lente et graduelle du gaz. Au bout d'une semaine, celle-ci a atteint une hauteur de 150 millimètres. Il s'est formé sur la platine quelques taches bleu verdâtre et il s'est déposé dans le tube une substance floconneuse jaune brunâtre. Une portion de la même solution a été scellée dans un tube avec de l'hydrogène et chauffée pendant une heure (en présence du platine). Au bout de ce temps l'hydrogène a entièrement disparu.

Azotate de nickel. — Ce sel se comporte comme l'azotate de cobalt, en subissant lentement l'action de l'hydrogène à la température ordinaire. Par l'échauffement au bain-marie, pendant deux heures, l'absortion de l'hydrogène est complète. Aucune action entre l'hydrogène et l'azotate n'a lieu sans le concours du platine.

Azotate de plomb. — Traité de la même façon que les azotates de cobalt et de nickel, l'azotate de plomb donne des résultats semblables. En l'absence du platine, l'hydrogène n'agit sur la solution de ce sel ni à chaud, ni à la température ordinaire.

Azotate de cuivre. — Russel (1) constate que l'azotate de cuivre et quelques autres substances semblent être réduits par l'hydrogène. Mais il ne donne pas les détails de ses expériences. J'ai gardé pendant plusieurs semaines un tube rempli d'hydrogène sur une forte solution de ce sel, sans avoir observé aucune contraction de l'hydrogène. En présence du platine, l'hydrogène est facilement absorbé avec production d'azotite de cuivre. (Dans une de mes expériences, il s'est formé apparemment sur la pièce de platine, un léger dépôt de cuivre métallique, mais ce dépôt ne se prodnit pas toujours).

Les *azotates de mercure et de bismuth* subissent aussi l'action de l'hydrogène condensé.

Azotate d'argent. — Les chimistes ne sont pas d'accord quant à l'action de l'hydrogène sur l'azotate d'argent. Une solution étendue de ce sel est facilement réduite, par l'hydrogène condensé, en argent métallique qui se dépose sur la platine sous forme de petits cristaux brillants. En solution étendue, l'action en présence du platine a été dix fois plus rapide que celle qui a lieu en l'absence de ce métal. En solution concentrée, la différence n'est pas aussi marquée. Je n'ai pas observé la réduction de l'azotate d'argent en azotite, réduction constatée par Russel, mais je présume qu'elle n'est pas allée assez loin pour former ce sel.

De toutes ces expériences, il semble résulter que tous les azotates sont facilement réductibles par l'hydrogène condensé.

Chlore, brome et iode.

Ainsi que l'on sait, le chlore ne se combine pas à l'hydrogène sans le concours de la lumière solaire. J'ai gardé pendant sept jours un tube rempli d'hydrogène sur de l'eau chlorée, sans qu'il se soit produit la moindre contraction. Avec l'intervention du platine, la contraction s'effectue au taux de 50 à 60 millimètres à l'heure. Mais en présence du chlore et du brome, le noir de platine devient susceptible de se détacher de la pièce et, pour cette raison, l'action devient plus lente au bout d'un certain espace de temps.

L'acide hypochloreux est réduit par l'hydrogène dans les conditions usuelles de l'expérience.

Dans un tube rempli d'hydrogène et abandonné pendant six semaines sur une solution saturée de chlorate de potasse, le gaz n'a montré aucun signe de contraction. En

(1) *The Journ. Chem. Soc.*, t. 27, p. 3, 1874.

présence du platine, l'action est de 10 millimètres à l'heure. Le chlorate est réduit en chlorure. Une expérience quantitative a démontré l'absorption complète de l'hydrogène.

Le perchlorate de potasse ne subit pas l'action de l'hydrogène condensé.

L'eau bromée se comporte comme l'eau chlorée. L'iode dans une solution d'iodure de potassium est attaqué plus lentement.

Acide sulfurique concentré.

Il est quelquefois dit dans les traités de chimie que l'hydrogène attaque l'acide sulfurique concentré. Ainsi, par exemple, dans la *Chimie inorganique* de Frankland et Japp, on lit : « Il faut éviter d'employer l'acide sulfurique concentré comme agent dessiccateur, si l'on veut avoir un gaz (hydrogène) très pur, attendu que l'hydrogène réduit lentement cet acide à froid, avec formation d'anhydride sulfureux ».

Pour vérifier cette assertion, j'ai gardé un tube rempli d'hydrogène pur pendant trois semaines sur de l'acide sulfurique concentré. Le volume du gaz ne s'est pas contracté, l'acide ne sentait pas l'anhydride sulfureux et n'exerçait aucune action réductrice sur le permanganate de potasse. L'action réductrice de l'hydrogène doit donc être extrêmement petite, pour qu'elle ne se soit pas manifestée au cours de trois semaines, et je crois qu'on peut, en toute sécurité, sécher de l'hydrogène à l'aide de l'acide sulfurique concentré, pourvu que le gaz soit pur.

Au contact d'une pièce de platine couverte de noir de platine, l'action de l'hydrogène sur l'acide sulfurique concentré est toute différente : il y a absorption lente, mais continue, qui, en trois jours, s'est élevée à 150 millimètres. L'acide qui en résultait sentait fortement l'anhydride sulfureux et réduisait le permanganate de potasse.

L'hydrogène condensé réduit aussi l'acide sulfureux, mais son action est très lente.

Permanganates.

Le permanganate de potasse est réduit par l'hydrogène, mais d'une façon très lente. En présence du platine, l'action réductrice de l'hydrogène est plus rapide. Mais, même dans ce cas, elle est encore assez lente. La surface supérieure de la pièce de platine devient bientôt épuisée, à moins qu'on n'agite le contenu du tube.

Bichromates.

Une solution acidulée de bichromate de potasse n'a pas été, en six semaines, réduite par l'hydrogène, sans l'intervention du platine. En présence du platine, l'action est continue et très rapide.

Sels ferriques.

Les sels ferriques ne se réduisent pas au contact prolongé de l'hydrogène. En présence du platine, le chlorure ferrique se réduit rapidement, et la réduction s'opère avec une grande régularité. Si la pièce de platine est fraîchement préparée, la contraction est de 50 à 60 millimètres à l'heure. La plus grande régularité que l'on observe dans la réduction de ce sel, en comparaison avec celle de quelques autres, est indubitablement due à sa solubilité, qui prévient l'épuisement de la couche supérieure.

Le sulfate ferrique est très facilement réductible par l'hydrogène en présence du platine. Dans mes expériences, l'action a semblé un peu plus rapide que dans le cas du chlorure ferrique.

Sels mercuriques.

Le chlorure mercurique n'a pas été réduit par l'hydrogène en six mois. En présence du platine, l'absorption s'est élevée à 75 millimètres en douze heures, et une croûte de poudre blanche (Hg^2Cl^2) s'est déposée sur les pièces de platine. Au bout d'un certain temps, l'action est devenue plus lente, par suite de l'épuisement de la couche supérieure.

Sels platiniques.

Le chlorure de platine se réduit lentement par l'hydrogène seul à froid. La présence du platine accélère l'action réductrice qui, avec le concours du platine, est aussi grande en une heure qu'en quarante-huit heures, en l'absence du platine. La couche supérieure se réduit complètement, en devenant presque incolore.

Ferricyanures.

L'hydrogène seul réduit lentement le ferricyanure de potassium. En douze mois, l'absorption a été de 15 millimètres. En présence du platine, l'hydrogène réduit rapidement le ferricyanure en ferrocyanure.

Action de l'hydrogène sur l'oxyde d'azote en présence du platine.

Je crois utile de mentionner encore quelques expériences que j'ai faites avec l'oxyde d'azote et l'hydrogène. Le sujet n'est nullement nouveau. La plupart des ouvrages chimiques rapportent le fait que l'oxyde d'azote et l'hydrogène donnent naissance à l'ammoniaque étant mis en présence du platine spongieux doucement chauffé. L'action réductrice de l'hydrogène naissant sur l'oxyde d'azote sert à préparer l'hydroxylamine.

La méthode que j'ai adoptée dans l'étude de l'action réductrice de l'hydrogène, m'a semblé aussi appropriée à l'investigation de l'action des gaz entre eux, à ce point de vue que les gaz résultant de la réaction peuvent être facilement mesurés et examinés.

Les expériences avec l'oxyde d'azote et l'hydrogène ont été faites dans des tubes que j'ai décrits plus haut, quelques-unes sur une échelle beaucoup plus grande. Dans quelques cas, les tubes ont été placés sur de l'eau, dans d'autres sur du mercure.

Un volume d'hydrogène et deux volumes d'oxyde d'azote, abandonnés sur du mercure, ont donné lieu à une action très régulière, et les résultats de différentes expériences ont été constants. La réaction s'effectuait toujours suivant l'équation :



$$2.NO + H^2 = N^2O + H^2O.$$

(Quoique abandonnés sur du mercure, les gaz étaient humides, les gaz mélangés ayant été recueillis sur de l'eau. Si le tube avait été rempli de mercure, le noir de platine se serait amalgamé avec le mercure et aurait perdu son activité.)

Des volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde d'azote se sont contractés d'un volume, et le résidu était composé par l'azote libre.

Si les deux gaz sont abandonnés sur de l'eau, les résultats sont sensiblement les mêmes. La marche de la réaction est peut-être moins régulière, ce qui est dû à la dissolution d'une petite quantité d'oxyde azoteux dans l'eau.

Avec une proportion plus grande d'hydrogène, l'action est beaucoup plus rapide : elle s'accomplit dans le cours de quelques minutes, si le platine est bien actif, en laissant un résidu fortement alcalin.

Des expériences semblables, faites sur une plus grande échelle, ont donné des résultats très intéressants.

J'ai recueilli 600 centimètres cubes d'hydrogène dans un cylindre dont la portion supérieure contenait une large pièce de platine; 150 centimètres cubes d'oxydes d'azote y ont été rapidement ajoutés. Il s'est produit immédiatement une réaction : d'abord, l'eau a un peu été refoulée du cylindre, et des fumées lourdes, blanchâtres se sont formées près de la pièce de platine. Il s'est produit ensuite une contraction rapide du gaz, jusqu'à ce qu'il en restât 300 centimètres cubes, 410 centimètres cubes ayant disparu. Cette réaction n'a duré que quelques minutes et a donné lieu à un dégagement considérable de chaleur. Le résidu était composé d'hydrogène et d'une petite quantité d'azote. L'oxyde d'azote a entièrement disparu, et le résidu ne contenait pas

d'acide azoteux. Le liquide était fortement alcalin et a donné la réaction de l'hydroxylamine.

Un grand nombre d'expériences ont été faites avec des résultats semblables, et la contraction a souvent été la même que celle mentionnée plus haut ; mais, dans quelques cas, elle a été moins grande.

La réaction, qui donne ainsi lieu à la formation d'ammoniaque, peut être représentée par l'équation suivante :



$$2\,AzO + 8H = AzH^2HO + NH^4HO.$$

Cette équation ne tient pas pourtant compte de la petite quantité d'azote qui se trouve dans le résidu.

Cette réaction est très intéressante, mais elle n'est pas inattendue, vu que, comme je l'ai mentionné plus haut, l'hydroxylamine est préparée par l'action de l'hydrogène naissant sur l'oxyde d'azote.

Si l'oxyde d'azote est ajouté en proportion moins grande que celle indiquée plus haut (1 volume d'oxyde d'azote pour 4 volumes d'hydrogène), l'action est à peu près la même, mais elle est beaucoup plus lente. J'ai ajouté, par exemple, à 600 centimètres cubes d'hydrogène, 50 centimètres cubes d'oxyde d'azote, et, au bout d'une heure, le volume des gaz s'est contracté de 150 centimètres cubes. Par l'addition de 50 autres centimètres cubes d'oxyde d'azote, il s'est produit une nouvelle contraction de 150 centimètres cubes. Mais au bout d'un certain temps, la contraction devient moins grande que celle qui vient d'être indiquée.

Ces expériences montrent l'influence des masses dans la production des modifications chimiques. Lorsque la quantité d'hydrogène est petite, l'oxyde d'azote se réduit en azote et oxyde azoteux. Par une plus grande quantité d'hydrogène, l'ammoniaque et l'hydroxylamine sont les principaux produits de la réaction.

Comme dans ces expériences la nature de la modification chimique était en grande partie déterminée par la masse des gaz en présence, j'ai étudié l'effet d'un couple cuivre-zinc sur l'oxyde d'azote, en plaçant une pièce de zinc dans un tube, en la couvrant de cuivre et en remplissant ensuite le tube d'oxyde d'azote. L'action n'est pas très rapide, et le résidu contient de 1/4 à 1/3 de l'oxyde d'azote employé. Il se forme de l'ammoniaque et une petite quantité d'hydroxylamine.

Il en résulte que, dans ce cas, l'hydrogène est, jusqu'à un certain point, capable de s'unir à l'azote, mais pas dans la même proportion que lorsqu'une grande masse d'hydrogène se trouve en présence du platine.

En présence du platine, l'oxyde d'azote est réduit par l'oxyde de carbone, avec formation d'oxyde azoteux ou d'azote, suivant la quantité d'oxyde de carbone en présence.

L'oxyde d'azote est aussi réduit par l'ammoniaque en présence du platine. L'oxyde azoteux est réduit par l'hydrogène, l'ammoniaque et l'oxyde de carbone, en présence du platine.

Dans quelques expériences où l'oxyde d'azote a été mélangé avec la plus petite des proportions indiquées plus haut d'hydrogène, il y a eu des indices de la formation de l'acide hypoazoteux. Dans d'autres cas, pas une trace de ce composé n'a pu être constatée. Si toutefois l'acide hypoazoteux se forme, je crois que sa formation est due à la présence du platine.

On peut considérer ces expériences comme démontrant d'une façon concluante le fait que l'hydrogène, en présence du platine finement divisé, possède toutes les propriétés de l'hydrogène naissant. L'action est quelquefois lente, mais peut-être on peut l'employer comme agent réducteur dans les cas où la présence de l'amalgame sodique ou d'un couple cuivre-zinc rencontre des objections.

REVUE INDUSTRIELLE ET BREVETS DIVERS

Fabrication du borax avec la boronatrocalcite.

Par le docteur Fr. Witting.

(*Zeitschrift für aug. Chem.*, septembre 1888.)

La consommation croissante du borax a donné un grand développement à cette industrie; depuis longtemps, en effet, les *suffioni* de la Toscane ne couvrent plus qu'une petite fraction des besoins du marché.

Les traités de chimie industrielle qui parlent de la fabrication du borax au moyen de la boronatrocalcite le font d'une façon très sommaire, souvent inexacte. Les indications qu'on va lire sont le résumé des connaissances que j'ai acquises par une longue pratique de cette industrie. J'en distrais naturellement les quelques petits tours de main spéciaux que j'ai appliqués dans telle ou telle fabrique, et que je dois considérer comme secrets de fabrication.

Tout le borax consommé en Allemagne est fabriqué avec la boronatrocalcite. Les préventions injustifiées, avec lesquelles les divers marchés avaient accueilli ce produit au début, se sont heureusement dissipées. Il n'y a pas fort longtemps d'ailleurs, car ce n'est que depuis 4 ou 5 ans que l'on n'exige plus, pour admettre qu'un borax est de bonne qualité, qu'il soit couvert d'une marque anglaise.

A Hambourg, qui est le centre de cette industrie, il y a actuellement quatre grandes fabriques en pleine production. Ce port a reçu, en 1887, directement des centres d'exportation du Chili 5,743 tonnes de 1,000 kilogrammes, et de la République Argentine 627 tonnes formant ensemble une valeur de près de 1,850,000 francs.

La boronatrocalcite, improprement appelée borate de chaux, se trouve en gisements, pour ainsi dire inépuisables, dans les hauts plateaux des Cordillères, dans la partie nord du Chili; leur altitude moyenne est de 3,500 mètres. J'ai décrit, en 1884 (1), les deux mines de Mariamga et de Pedernal, les premières découvertes. Depuis, on a trouvé à Ascotan, à 90 milles anglais du port chilien d'Antofagasta, un gisement encore plus important; c'est lui qui fournit aujourd'hui la presque totalité de la boronatrocalcite reçue à Hambourg. La marchandise expédiée *viâ* Rosario (République Argentine) provient d'un endroit voisin d'Ascotan, Tucuman, situé sur le versant argentin des Cordillères.

Dès 1870, une Société chilienne avait entrepris, à Valparaiso, la fabrication du borax avec des soudes anglaises; ayant mal réussi, cette Société s'est bornée ensuite à exporter la matière première lavée. Celle-ci était simplement privée par lixiviation du chlorure de sodium, séchée et embarquée.

L'exportation avait atteint, en 1883 et 1884, le chiffre de 3,000 tonnes. Elle était dirigée sur Liverpool; mais une petite partie seulement restait en Angleterre; la plus grande partie réexpédiée arrivait naturellement renchérie de fret et de droits de transit, à Hambourg, pour y être traitée dans les raffineries dont j'ai parlé.

La teneur en acide borique anhydre, du produit lavé des gisements de Mariamga et de Pedernal, oscille entre 18-24 pour 100.

La mine d'Ascotan donne, en moyenne, jusqu'à 34 pour 100 d'acide borique; aussi a-t-elle peu à peu éteint ses rivales qui travaillaient dans des conditions économiques bien moins favorables.

Aujourd'hui la boronatrocalcite, exportée par Antofagasta, est livrée directement à

(1) Voir *Moniteur scientifique.*

Hambourg, au Syndicat des raffineries de borax, qui cède, à des prix basés sur les cours du borax, une partie de ses arrivages à d'autres raffineries moins importantes.

La fabrication du borax avec la boronatrocalcite passe par quatre phases distinctes :

1° Cuite du borate avec de la soude.
2° Traitement du résidu (boues).
3° Cristallisation.
4° Traitement des lessives.

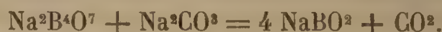
I. — *Cuite du borate avec la soude.*

Elle se pratique dans de grandes chaudières munies de puissants agitateurs et chauffées par injection directe de vapeur. Le minerai est grossièrement moulu; on se sert avantageusement d'un broyeur ou désintégrateur qui fournit, au fur et à mesure de la charge, la matière broyée à la grosseur voulue.

2,500 kilogrammes de minerai sont couverts d'eau, et, lorsque la bouillie arrive à l'ébullition, traités par la soude calcinée. La quantité de ce réactif se règle naturellement d'après la teneur du minerai en acide borique et sulfate de chaux. Elle est donc essentiellement variable.

Avec les anciens minerais de Mariegma, il fallait jusqu'à 30 pour 100 du minerai en soude calcinée, à cause de la grande proportion de sulfate de chaux. De là, un double inconvénient : perte de soude et difficultés de purification du borax mélangé de beaucoup de sulfate de soude.

En règle générale, le carbonate de soude doit se trouver toujours en notable excès. En remplaçant le carbonate par moitié de bicarbonate de sodium, la cuisson est plus rapide, le produit reste plus liquide et on ne court pas le risque de voir l'agitateur arrêté par une masse trop épaisse. Cette substitution a aussi l'avantage de donner un produit moins alcalin, circonstance qui favorise la cristallisation du borax en empêchant la cristallisation concomitante du borate neutre formé d'après l'équation :



$$Na^2B^4O^7 + Na^2CO^3 = 4\ NaBO^2 + CO^2.$$

Comme le borate neutre ne contient que 4 molécules d'eau de cristallisation, la perte résultant pour le fabricant de la formation plus ou moins abondante de ce sel n'est pas négligeable.

D'un autre côté, il faut éviter avec un égal soin d'opérer sans un excès de carbonate, la cristallisation s'en ressent beaucoup.

Lorsque l'on ajoute la soude, la masse se boursoufle quelquefois très fortement; il faut, dans ce cas, suspendre immédiatement l'arrivée de vapeur et lancer dans la chaudière quelques litres d'eau froide que l'on doit toujours avoir à sa disposition.

La cuisson terminée, on laisse reposer et l'on décante la liqueur claire superficielle soit avec un syphon, soit avec une pompe, un monte-jus ou toute autre machine appropriée. Les boues sont envoyées au filtre-presse.

La décoction est abandonnée à elle-même dans de grands bacs rectangulaires en tôle, de 1,000 à 1,500 litres, dans un local frais et aéré. La lessive doit marquer de 30° à 35° Baumé au plus. Cette concentration dépend de la teneur de la matière première en sulfate de chaux qui fournit du sulfate de sodium en se transformant lui-même en carbonate.

Au bout de trois ou quatre jours, les parois des cristallisoirs sont garnies d'une croûte; et le fond, d'un sable de cristaux de borax brut.

La composition moyenne de ce produit est de 40 à 50 pour 100 de borax $Na^2B^4O^7 + 10\ H^2O$, environ 40 pour 100 de sulfate et 10 pour 100 de chlorure de sodium. Les eaux mères peuvent resservir à plusieurs cuites successives. Lorsqu'elles deviennent trop impures par la concentration des sels étrangers, on les réduit par évaporation.

La première cristallisation est encore assez riche en borax pour être jointe au borax brut.

Les cristallisations suivantes, qui ne contiennent guère que 10 pour 100 de borax, sont traitées à part, comme on le dira plus loin.

II. — *Traitement des boues.*

Le filtre-presse fournit des tourteaux presque solides encore imprégnés de lessive mère. On peut les lessiver directement dans le filtre-presse, mais on obtient un meilleur résultat en les délayant une fois dans de l'eau, repassant à la presse et achevant alors le lavage dans l'appareil même.

Les eaux de lavage sont concentrées à 35-36° Baumé et réunies à une première eau d'une opération suivante.

III. — *Cristallisation.*

Les cristallisoirs en tôle, rectangulaires, doivent être ausssi grands que possible tenant, par exemple, de 8 à 10 mètres cubes. Ils sont entourés d'une carcasse en bois, et l'espace intermédiaire est rempli de substances mauvaises conductrices de la chaleur : foin, sciure de bois ou cendres. Il est essentiel que le refroidissement soit régulier, afin que les cristaux formés prennent le volume et la dureté exigés par les usages commerciaux.

On emploie à la dissolution du borax brut une quantité d'eau telle que la lessive obtenue par décoction marque environ 30° Baumé. Si l'on emploie, pour reprendre le borax brut, les eaux mères de cristallisations précédentes, ce qui se fait ordinairement, il faut naturellement produire une dissolution d'un poids spécifique plus élevé, suivant la teneur première de ces eaux en sulfate et chlorure de sodium.

On établit une fois pour toutes, par une série d'analyses, la correspondance entre les degrés Baumé des liqueurs mères et leur teneur en sulfate et chlorure.

Cependant, il faut se garder d'employer à la dissolution du borax brut des eaux mères trop chargées de sel marin : il se produit, dans ce cas, à température encore élevée, un dépôt de borax octaédrique qui ne contient que 5 molécules d'eau, ce qui occasionne un déchet sensible, puisque le borax commercial cristallise avec 10 H^2O.

Pour rendre inoffensif ou détruire le fer et les substances organiques qui jaunissent plus ou moins les liqueurs, on se sert de l'hypochlorite de sodium. On fait digérer du chlorure de chaux avec du sel de soude et l'on ajoute de cette liqueur claire à la solution chaude de borax, jusqu'à ce que celle-ci apparaisse claire comme de l'eau et ne donne plus la réaction bleue avec le ferrocyanure de potassium. On remplit bien les cristallisoirs et on les couvre.

Après 10 à 15 jours, suivant la saison, la température est tombée à 33° et la cristallisation du borax est achevée.

Au-dessous de cette température, le sulfate de soude commence à se déposer. On enlève donc les eaux mères et on lave la croûte cristalline attachée aux parois, soit en l'aspergeant d'eau froide, soit avec une éponge, pour en enlever le plus possible les gouttelettes adhérentes d'eau mère.

On casse maintenant au marteau la croûte de cristaux que l'on fait sécher dans des paniers dans un local chauffé à 30° environ. Au bout de 24 heures, le produit est sec ; en le trie pour en séparer les cristaux mal formés, les débris et on nettoie la partie qui touchait la paroi salie de taches grasses. On emballe en fûts doublés de papier bleu de 300 à 400 kilogrammes.

IV. — *Traitement des liqueurs.*

C'est là le point essentiel de toute la fabrication : en a, on effet, une masse de liqueurs brutes ou d'eaux mères de recristallisations très chargées de sels étrangers. Il s'agit d'en extraire le borax avec le moins de déchet possible.

On les concentre dans de grandes marmites à évaporation.

En hiver, on envoie les liqueurs concentrées dans de grands cristallisoirs en dehors des bâtiments; le sel de Glauber cristallise alors abondamment. Mais en été, ces liqueurs restent souvent pendant très longtemps sans donner le moindre dépôt et sans qu'aucun des petits trucs en usage dans les fabriques réussisse à y provoquer la cristallisation. Il faut alors en extraire le sulfate et le chlorure de sodium par l'ébullition, ce qui ne peut se faire sans déchet, car les croûtes de cristaux qui se forment aux parois des marmites d'évaporation contiennent environ 3 pour 100 de borax qui est perdu pour la fabrication.

Pour extraire le borax du sulfate de soude, auquel on réunit les cristaux obtenus par la dernière cristallisation des lessives brutes, on chauffe doucement ces sels en les remuant exactement jusqu'à ce qu'ils fondent dans leur eau de cristallisation. On fait couler vivement le sulfate fondu pour en séparer le borax non dissous; celui-ci est réuni au borax brut pour une cristallisation pure.

Le rendement total dépend beaucoup de l'installation rationnelle de la fabrication. De petits défauts dans les diverses opérations peuvent entraîner des déchets considérables. Les principaux facteurs sont : de bons appareils pour le transport des liqueurs, pour éviter les coulages, le lavage complet et le traitement méthodique des divers résidus, enfin la surveillance continuelle des cristallisations. Ce dernier point est des plus importants, car une cristallisation défectueuse trouble toute la suite des opérations et occasionne des pertes, dont on cherche souvent vainemeut la cause ailleurs.

Muspratt, en décrivant la fabrication du borax, dit que l'on emploie des cristallisoirs en bois doublés de plomb. Ceux-ci sont en usage, en effet, dans plusieurs fabriques. Je suis convaincu cependant qu'ils sont bien inférieurs aux cristallisoirs en tôle de fer que j'ai recommandés. Même lorsque l'on emploie pour établir ces cristallisoirs, d'épais plateaux de bois soigneusement consolidés, le jeu inégal des dilatations provoque des ruptures dans le revêtement de plomb, et il faut, par suite, un masticage et des soudures continuelles. A tous égards, les cristallisoirs en tôle de fer sont préférables. Au début, il est vrai, on est obligé de nettoyer plus fréquemment les surfaces de contact des cristaux aux parois, quelquefois même de faire recristalliser une partie du produit; mais après un certain temps d'usage, les parois deviennent comme polies et le borax s'en sépare très bien.

On a proposé, Lunge entre autres, de traiter la boronatrocalcite d'une autre manière; on en déplace l'acide borique par l'acide chlorhydrique, et on transforme celui-ci ultérieurement en borax. Ce procédé est séduisant au premier abord; on obtient, en effet, avec l'acide borique déplacé soit par HCl, soit par l'acide sulfurique des lessives de borax bien incolores et limpides. On n'a pas non plus l'embarras du traitement de boues volumineuses; enfin la consommation de soude est exactement limitée à l'alcali nécessaire pour la formation du borax. Mais des raisons plus concluantes plaident contre ce mode de fabrication. D'abord la consommation d'acide chlorhydrique dont le prix n'est plus aujourd'hui très différent de celui du sel de soude. Secondement, la perte non négligeable d'acide borique par entraînement avec les vapeurs d'eau. Enfin, le produit accessoire formé, le chlorure de calcium est un produit encombrant, sans valeur, tandis que le procédé que nous avons décrit fournit, à côté du borax, du sulfate de soude dont on trouve toujours l'écoulement à un prix rémunérateur.

Le Delta métal.

Cet alliage, dont l'emploi pour divers usages, notamment pour la fabrication des couverts et pièces de tables, des imitations de bronze artistique, des organes des machines, etc., va toujours grandissant, n'a pas toujours une composition bien identique; cela se comprend de reste; non seulement d'un producteur à l'autre les matières premières et les procédés de fusion diffèrent, mais dans une même fabrique on obtient des

alliages légèremeut différents de composition, souvent fort distincts de propriétés. Cependant certaines maisons livrent au commerce un delta métal sensiblement constant. C'est de l'une d'elles (1) qu'est tiré le produit dont voici l'analyse :

Étain	0.11
Plomb	1.10
Cuivre	60.54
Fer	1.33
Manganèse	traces.
Nickel	traces.
Zinc	36.92

Le manganèse n'existe qu'à l'état de traces; le phosphore n'a pu être découvert malgré plusieurs recherches.

Hampe, qui a analysé un alliage analogue, y a trouvé moins de cuivre et plus de zinc.

L'alliage que j'ai essayé présentait d'ailleurs toutes les propriétés attribuées au delta métal.

Il y a quelques années, un alliage donné comme fournissant des fontes très fines et exemptes de pores fut offert aux fabricants d'imitations artistiques. J'ai eu l'occasion d'analyser ce métal, sans doute destiné à faire concurrence au delta métal, mais qui était resté, au dire des fabricants, bien au-dessous du modèle : il était passablement dur et cassait sous le marteau. L'analyse m'avait indiqué :

Étain	19.41
Antimoine	traces
Plomb	6.10
Cuivre	58.71
Fer	1.42
Zinc	14.06

Absence de phosphore. La proportion de fer est voisine de celle que contient le delta métal; mais on comprend qu'en raison de la forte quantité d'étain, l'alliage ait été trop cassant; en effet, Thurston a montré que ce métal augmente la dureté d'alliages de ce genre, mais qu'à partir d'une certaine proportion, il diminue leur ductilité et leur malléabilité (2).

Voici les analyses de Hampe, dont parle l'auteur du mémoire précédent (3).

Delta métal.

	Fondu.	Forgé.	Laminé.	Martelé à chaud
Cu	55.94	55.80	55.82	54.22
Pb	0.72	1.82	0.76	1.10
Fe	0.87	1.28	0.86	0.99
Mn	0.81	0.96	1.38	1.09
Zn	41.61	40.07	41.41	42.25
Ni	traces	traces	0.06	0.16
Ph	0.013	0.011	traces	0.02
	99.963	99.941	100.29	99.83

Ce métal, d'une belle couleur jaune d'or, se recommande par sa dureté, sa solidité, sa résistance, sa malléabilité au rouge sombre, la compacité de sa fonte, etc. Il provenait de la même fabrique que le précédent (4).

Le même auteur publie (5) l'analyse de quelques autres alliages intéressants :

(1) Alexander Dick et Ce, à Dusseldord.
(2) W. Sonne, *Zeitschr. f. auz. Chem.*, septembre 1888.
(3) Hampe, *Chemiker Zeitung*, 1888, p. 893.
(4) *Deutsche Deltametal Gesellschaft*, Alexander Dick et Ce.
(5) *Loc. cit.*

I. — *Alliages pour fils télégraphiques, brevet Lazare Weiller.*

α) Bronze de silicium pour fils télégraphiques, qualité A.
β) Bronze de silicium pour fils téléphoniques, qualité A.

α) Conductibilité électrique = 97 à 99 pour 100 de celle du cuivre pur.
Résistance absolue à la traction = 44 — 46 kilogrammes par millimètre carré.

Cu	99.94 pour 100
Sn	0.03 —
Si	0.02 —
Fe	traces
	99.99 pour 100

β) Conductibilité électrique = 42 à 44 pour 100 de celle du cuivre pur.
Résistance à la rupture = 80 — 86 kilogrammes par millimètre carré.

Cu	97.12
Sn	1.14
Si	0.05
Fe	traces
Zn	1.62
	99.93

Hampe pense que la teneur en silicium de ces alliages est trop faible pour influencer sensiblement leurs propriétés. Il pense que leurs qualités sont dues bien plus à l'absence complète de produits oxydés; le silicium se combine à l'oxygène des sous-oxydes de cuivre ou de fer; la plus grande partie se trouve donc éliminée sous forme de silice, et ce n'est qu'un petit excès de silicium qui demeure dans l'alliage.

Pour certaines applications déterminées, la maison prépare des fils avec un métal plus riche en silicium. Ceux-ci auraient, d'après J.-B. Grief (1), une résistance à la rupture de 100 à 115 kilogrammes par millimètre carré et une conductibilité d'environ 20 pour 100 de celle du cuivre normal.

II. — *Laiton de silicium de l'Isabellen Hutte, à Dillenburg.*

Cu	71.30
Zn	26.65
Pb	0.74
Sn	0.57
Fe	0.38
Si	0.14
	99.78

III. — *Miramettal* de *Klein, Schanzlin et Becker*, *à Frankenthal.*

Alliage qui passe pour résister assez bien aux acides et que l'on emploie pour fabriquer des robinets, clapets, soupapes, corps de pompe, etc.

Cu	74.755
Zn	0.615
Pb	16.350
Sn	0.910
Fe	0.340
(Ni. Co)	0.240
Sb	6.785
	99.995

(1) *Anleitung. zur Errichtung und Instandhaltung oberirdischer Telegraphen. Wien.* 1885.

Composition des lessives de ménage destinées à remplacer le savon, les cristaux de soude, les cendres, etc.

Sous le nom de *lessives*, on vend depuis quelques années des produits qui doivent blanchir le linge de corps sans savon, sans cristaux ou eau de cendres.

Les prospectus attribuent à ces produits des vertus vraiment extraordinaires; ils conservent le linge, nettoient les flanelles sans les rétrécir, donnent le brillant du neuf à la vaisselle, etc., etc. Quelques maisons ne se bornent pas à l'énoncé de ces propriétés; il en est qui, pour corser leur réclame, donnent au public un aperçu des composés chimiques, dont l'heureux mélange donne naissance à la poudre sans rivale qu'on lui présente.

C'est ainsi qu'une maison v. Kalkstein, de Heidelberg, vend sous le nom d' « Ammonine » une lessive qui ne contient ni acide, ni aucun alcali, mais uniquement de l'hydrogène sulfuré, amené sous forme cristalline et condensé dans le produit. « Ce qui, jusqu'ici, continue le prospectus, apparaissait comme un desiderata, savoir de réduire en la forme solide, cristalline, le sulfhydrate d'ammoniaque, dont les propriétés purifiantes sont si développées, ce problème a enfin reçu sa solution. Le sulfhydrate, contenu dans l'ammonine, communique à cette lessive un pouvoir de blanchiment bien supérieur à tout ce qu'on a obtenu jusqu'à ce jour. » Le plus singulier est que les attestations de trois chimistes accompagnent cette prose élogieuse.

Le Dr G. Zirnité (1) a examiné ce produit. A sa grande surprise (!), il n'y a pas trouvé trace de sulfhydrate d'ammoniaque; à la vérité, lorsqu'on dissout le produit dans un acide, il se développe un peu d'hydrogène sulfuré; mais ce dégagement est dû à du sulfure de calcium, produit insoluble dans l'eau, qui est contenu, à raison de 2 pour 100 environ, dans l'ammonine.

Voici d'ailleurs la composition donnée par l'analyse :

Carbonate de soude	21.2
Substance insoluble dans l'eau (indéterminée)	1.5
Eau	4.3
Sulfure de calcium. CaS	1.9
Silice SiO^2 ($Al^2O^3 + Fe^2O^3$)	30.8
Sable et argile	3.8
Chaux CaO	34.8
Magnésie	1.4
	99.7

En tout, 27 pour 100 de substance soluble à l'eau, 72.7 pour 100 de substance insoluble, dont 68.9 soluble dans HCl et 3.8 pour 100 insoluble dans ce réactif.

L'ammonine n'est donc autre chose qu'une soude très impure, chargée d'un silicate de chaux et d'un peu de sulfure de calcium. Calcul :

L'ammonine se vend à raison de 0m,10 (12 centimes 1/2) les 100 grammes, comme elle contient 21 pour 100 de substance active, de sel de soude, celui-ci se paie sur le pied de 4m,80 (6 francs) le kilogramme, soit environ 16 fois le prix de ce que se vend le sel de soude au petit détail.

M. Fahrion (2) a essayé un autre produit analogue « la nouvelle lessive désinfectante à l'ozone » du pharmacien R. Conradi à Neu-Ulm. Celui-ci est une poudre légère, jaunâtre, non homogène : on y distingue à l'œil des grains blancs.

Grâce aux substances productrices d'ozone que contient cette lessive, elle agit à la fois comme agent de blanchiment et comme antiseptique tuant les insectes, détruisant les microbes, bactéries, etc.

---

(1) *Chemiker Zeitung*, 1888, p. 1360.
(2) *Zeitschr. f. auz. Chem.*, septembre 1888.

Pour l'analyse, l'auteur a extrait 10 grammes de produit, d'abord à l'alcool, ensuite à l'eau. Il a obtenu :

Savon soluble à l'alcool.	Acide gras	8.46	10.63 pour 100
	Na^2O	1.42	
	Glycérine	0.48	
Partie soluble dans l'eau (soude)	Na^2Co^3	48.22	48.84
	Na^2SO^4	0.28	
	Na Cl	0.20	
	SiO^2	0.01	
Résidu insoluble	SiO^2	5.00	9.26
	Al^2O^3 (et Fe^2O^3)	4.13	
	Ca O	0.09	
	Mg O	0.05	
Eau de constitution (perte à la calcination)		1.58	31.25
Eau		29.67	

D'après la composition du résidu insoluble, il semble qu'on ait ajouté 10 pour 100 d'argile comme charge. L'acide gras était liquide : son sel de plomb soluble dans l'éther; il paraît donc être de l'acide oléique. Quant aux agents antiseptiques, ils sont purement et simplement absents et l'ozone n'est ajouté que pour donner du poids au prospectus.

La lessive se compose donc, en somme, de :

Eau	30 pour 100
Savon d'acide oléique	10 —
Soude calcinée	50 —
Argile	10 —

L'auteur calcule également que, dans cette préparation, le public paie les substances utiles, savon et soude, environ 4 fois ce qu'elles valent.

Nous avons aussi, en France, nos lessives merveilleuses; mais nos industriels, plus pauvres d'imagination et de science, sont de beaucoup inférieurs, comme prospectus, à leurs confrères d'outre-Rhin.

Brevet B nº 8639.

Inscrit le 24 mai 1888. — Exposé le 20 septembre 1888.

Procédé de blanchiment perfectionné.

AKTIENGESELLSCH. BRIN'S OXYGEN COMPANY LIMITED, à Westminster.

Objets du brevet :

Dans le blanchiment au chlore, action simultanée du gaz oxygène, soit que l'on mélange celui-ci au chlore gazeux, soit qu'on le fasse arriver, en un courant très lent, dans le bain de blanchiment, où est plongée la marchandise à blanchir.

Description :

Le procédé s'applique aussi bien lorsque l'on opère avec du chlore gazeux que lorsqu'on blanchit aux chlorures de chaux, de soude, ou autres chlorures décolorants.

Dans le premier cas, on dégage, soit dans la chambre de blanchiment, soit dans un local séparé, du gaz oxygène qui se mélange au chlore gazeux et agit en même temps que lui, comme destructeur des pigments naturels des fibres.

Dans le cas où le blanchiment se fait dans un bain, il faut faire arriver le gaz oxygène aussi divisé que possible au sein de la liqueur décolorante. Les fibres à blanchir étant immergées dans le bain, on envoie le gaz oxygène par des tubulures percées de nombreuses ouvertures, très fines, couchées au fond du bac. On remue d'ailleurs la liqueur décolorante pour multiplier le plus possible les surfaces de contact.

On peut aussi faire arriver dans le bain, un mélange de gaz chlore et oxygène ; ce dernier, au sortir de l'appareil producteur ou du gazomètre où il est emmagasiné, passe dans les tourilles de dégagement de chlore. Les deux gaz arrivent ainsi, intimement mélangés, dans un bain d'eau, où l'on travaille les marchandises à blanchir, et que l'on maintient continuellement en bonne agitation mécanique.

Ce procédé s'applique généralement au blanchiment de toutes substances, notamment des fibres textiles, des pâtes à papier.

Brevet P n° 3777.

Inscrit le 30 mai 1888. — Exposé le 15 octobre 1888.

Extraction du zinc des résidus de pyrites zincifères.

Par Jos. Perino, à Charlottenburg.

Objet du brevet :

Extraction du zinc contenu dans les résidus de grillage des pyrites zincifères ou dans tous minerais mélangés de blende, par le moyen d'un procédé de sulfatisation à basse température, par l'intermédiaire des nitrates de fer; le sulfure de zinc se trouve transformé en sulfate soluble.

Description :

Notre procédé est basé sur l'emploi des nitrates de fer comme agents d'oxydation du sulfure de zinc. Celui-ci se trouve transformé en sulfate très soluble.

Nous mélangeons des pyrites zincifères avec du nitrate de fer et nous chauffons doucement. La réaction se déclare à une température très basse (au-dessous de 50°). Elle s'accompagne d'un dégagement de vapeurs rouges.

Le sulfure de fer s'oxyde beaucoup plus difficilement que le sulfure de zinc, en sorte que, par une bonne conduite de l'opération, on arrive à solubiliser le zinc seul. On pousse la température doucement jusque vers 150°-200°. L'opération est terminée lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses; elle dure généralement de 1 à 2 heures.

On épuise la masse à l'eau et l'on traite, suivant les procédés connus, la solution de sulfate de zinc formé.

Brevet L n° 4872.

Inscrit le 15 juin 1888. — Exposé le 22 octobre 1888.

Procédé de préparation du sulfate d'ammonium.

Par Prosper de Lachomette, à Lyon.

Objet du brevet :

Préparation de sulfate d'ammoniaque consistant à faire arriver simultanément l'ammoniaque et de l'anhydride sulfureux dans un récipient contenant de l'eau, puis à sécher le sulfite d'ammonium cristallin jusqu'à ce qu'il ait perdu un équivalent d'eau et à l'exposer ainsi, en couches minces, à l'air dont il absorbe l'oxygène.

Description :

Dans un récipient plein d'eau, on fait arriver sous une pression déterminée deux courants de gaz, l'un de gaz ammoniac, l'autre d'acide sulfureux. Les deux gaz se dissolvent, se combinent instantanément en formant un sulfite d'ammonium cristallisé.

La même disposition sert aussi, soit à transformer du sulfite neutre d'ammonium en

bisulfite, soit du bisulfite d'ammonium en sulfite neutre en faisant arriver, dans le premier cas, du gaz sulfureux, dans le second de l'ammoniaque, dans la dissolution de sulfite neutre ou de bisulfite d'ammonium.

De quelque façon que l'on ait préparé le sulfite d'ammonium, celui-ci cristallise avec 2 équivalents d'eau. On le dessèche jusqu'à ce qu'il ait perdu 1 éq. H^2O.

A cet état, le sulfite absorbe très rapidement l'oxygène atmosphérique. Cette oxydation est tellement rapide que la masse exposée à l'air, s'échauffe rapidement jusque vers 100° centigrades. Pour éviter la décomposition du sel qui pourrait résulter de l'extrême élévation de température, il convient d'exposer le produit à l'air en couches minces.

Brevet E n° 2215.

Inscrit le 31 mars 1888. — Exposé le 15 octobre 1888.

Procédé pour préparer de l'acide nitrique et des nitrates exempts d'acides halogénés.

Par Adof Erck, à Toennisstein.

Objets du brevet :

1° Purification des acides nitriques contenant des acides halogénés en chauffant les acides impurs avec des substances organiques, tels que les alcools méthylique, éthylique, dont les dérivés halogénés sont volatils, ou avec des mélanges qui contiennent de semblables substances.

2° Purification des nitrates en les chauffant avec de l'acide nitrique ou avec des substances capables de dégager de l'acide nitrique ou de l'acide nitreux avec addition de l'une des combinaisons organiques sus-indiquées.

Description :

L'acide nitrique contenant de l'acide chlorhydrique (ou le nitrate contenant des sels halogénés, préalablemeut mélangé d'acide nitrique), est chauffé à une température qui varie suivant la nature du composé organique employé à la purification. Les conditions de concentration et de température doivent être telles que la substance organique se transforme rapidement en son dérivé halogéné. La quantité de substance organique doit être proportionnelle à la masse de chlore qu'il s'agit d'éliminer; elle doit être déterminée par un essai préalable.

La réaction se déclare aussitôt ; elle est caractérisée par le dégagement de composés à odeur nitreuse ou aldéhydique. L'acide nitrique ou la dissolution du nitrate doit être maintenu pendant quelque temps à l'ébullition. La liqueur acide ne contient plus, après ce traitement, aucun acide chloré, à l'exception de l'acide chlorique. On n'y trouve d'ailleurs ni acide acétique, ni homologues de cet acide, chlorés ou non. Lorsque l'on opère sur des nitrates, les chlorates se séparent aisément par cristallisation, en raison de l'acidité de la liqueur.

Influence de l'aluminium dans les fontes.

Par W.-J. Keep, C.-F. Maberg et L.-D. Vorce.

(*Journal of Frankl. Inst.*, 126, p. 220.)

On sait que l'addition d'aluminium aux fontes, fers ou aciers, nn peu avant la coulée, donne des métaux exempts de soufflures. D'après les auteurs, cet effet est sensible même avec moins de 1 pour 100 d'aluminium. Ce métal, en abaissant le point de solidification, facilite la coulée dans les moules et permet d'obtenir des pièces plus

fines. Il paraît de plus, offrir à un plus haut degré que tout autre élément, la propriété de maintenir la plus grande partie du carbone, combiné au fer jusqu'à ce qu'en se refroidissant, le métal ait acquis une telle consistance que la cristallisation du charbon, sous forme graphitique, se trouve troublée; le graphite, ne se séparant qu'au moment de la solidification du métal, reste à l'état très finement divisé et réparti également dans toute la masse du métal.

Par suite de la formation du graphite en temps utile, les fontes offrent l'aspect d'une fonte grise très régulière, fine et homogène. De plus, l'homogénéité et les qualités du métal sont indépendantes du temps employé à son refroidissement, puisque le charbon ne se sépare qu'au fur et à mesure de la solidification de la masse en ses différentes parties. Il s'ensuit que les grosses pièces offrent le même grain, la même structure, les mêmes qualités de résistance et de solidité, au centre des pièces les plus grosses qu'à la périphérie.

Un fer coulé après addition de 0.25 pour 100 d'aluminium, offre un grain plus blanc, plus fin et plus égal ; il ne marque aucune tendance à la cassure miroitante. La solidité s'est accrue dans la proportion de 20 pour 100, la résistance au choc de plus de 70 pour 100.

En résumé, les effets caractéristiques de l'addition d'aluminium aux fers, fontes et aciers, sont : plus grande facilité et meilleure venue dans la coulée en formes, augmentation de la tenacité et surtout, dans une proportion très considérable de la résistance au choc, homogénéité et finesse du grain dans toutes les parties.

La matière première, employée pour introduire l'aluminium dans les fontes essayées était un ferro-aluminium fourni par la « Cowles Electric Smelting and Aluminium Comp. », de la composition :

Silicium	3.86
Aluminium	11.42
Phosphore	0.263
Soufre	0.031
Manganèse	0.092

Utilisation des résidus goudronneux de l'épuration des huiles minérales.

(*Journal of the Soc. of chem. ind.*, 7, 303, d'après *Chemische industrie.*)

Par W.-P. Thompson.

Ces résidus jusqu'ici inutilisés sont traités par la Société « Oléo-Graisse », d'après un procédé indiqué par Rave. Le goudron acide qui provient de l'épuration et qui représente quelquefois jusqu'à 25 pour 100 du poids du pétrole raffiné est malaxé avec une quantité de tournure de fer un peu supérieure à la quantité équivalente à l'acide sulfurique contenu. Après un certain temps de contact l'acide se trouve neutralisé avec formation de sulfate de fer.

On extrait maintenant à l'eau bouillante : le sulfate ferreux se dissout tandis que la masse goudronneuse noire flotte et se rassemble à la surface. Après un bon lavage, celle-ci offre les propriétés et l'aspect d'un bitume bien purifié.

Comme la masse à cet état n'est pas assez consistante pour certains usages, on l'épaissit en la chauffant pendant quelque temps dans un appareil à distillation. Les vapeurs qui s'échappent donnent une huile légère que l'on peut utiliser pour l'éclairage. Le goudron épaissi est élastique et souple comme du caoutchouc et se vend du reste comme substitut du caoutchouc naturel, sous le nom de caoutchouc minéral.

Si l'on chauffe davantage, il se dégage beaucoup d'huiles volatiles et le résidu, qui représente environ les 6/10 du produit initial, est devenu complètement insoluble dans les naphtes, huiles de bitume, etc. Ce résidu est presque aussi dur et compact que

l'ébonite ; c'est un excellent isolant pour les conducteurs électriques. Il n'est attaqué ni par les acides, ni par les alcalis et, à ce titre, peut servir à enduire et à protéger des vases de toutes substances, destinés à contenir et à transporter des acides ou produits chimiques corrosifs.

Suivant la durée de la chauffe et la température à laquelle on pousse le produit, on obtient des degrés de dureté différents. Lorsqu'on n'insiste pas trop sur le chauffage, la masse conserve assez d'élasticité pour servir d'enduit aux câbles télégraphiques. Elle se moule très bien à chaud et peut être employée à manufacturer les mille petits articles que l'on fait avec les pâtes à papier (papier mâché) et les mélanges plastiques comme le celluloïd, etc.; son seul inconvénient est sa coloration noire, qui ne peut être nuancée qu'en un très petit nombre de tons.

Si l'on incorpore au bitume chauffé à consistance de caoutchouc minéral environ 40 pour 100 de sciure de bois et un peu de chaux, et que l'on forme ce mélange en briquettes, on obtient un combustible de premier choix, brûlant sans fondre.

Le bitume simplement lavé et non chauffé se dissout aisément dans le pétrole, les huiles de naphte, etc., etc., donne ainsi un vernis noir très résistant, tout à fait imperméable et qui adhère très bien aux surfaces métalliques.

Si l'on soumet le produit à la distillation sèche, il donne environ 50 pour 100 d'hydrocarbures liquides, dont une fraction d'huiles légères, ensuite des huiles moyennes propres à l'éclairage, finalement des produits lourds. On retrouve dans l'alambic 50 pour 100 de coke à éclat métallique très dur, bon conducteur de l'électricité, utilisable dans la construction des piles, des bougies électriques, des microphones et autres appareils (1).

Fabrication de la dextrine.

D'après Klepotschewsky le meilleur moyen de préparation de la dextrine est le suivant. On mélange avec soin :

Amidon de pommes de terre........................	200 grammes
Eau..	100 —
Acide chlorhydrique $d = 1.14$........................	2.5 —

On laisse sécher à l'air, à douce température pendant deux jours environ, puis on chauffe, d'abord au bain-marie puis, pendant une demi heure environ à l'étuve à 110°.

La dextrine ainsi préparée laisse un faible résidu lorsqu'on la reprend par l'eau et réduit un peu la liqueur de Fehling. Mais ces mêmes caractères se retrouvent dans les dextrines préparées par tous autres moyens (2).

Effet produit par l'addition de chaux à la houille dans la préparation du gaz d'éclairage.

Par Walton Clark.

(Journal des Usines à gaz.)

Avec un charbon qui engendre en moyenne 2.36 pour 1000 d'ammoniaque, on obtient, avec addition de chaux, un rendement de 3.30 pour 1000, soit d'environ 40 pour 100 plus élevé.

Cette addition produit encore un autre résultat : elle diminue la teneur du gaz

---

(1) Si tout cela est bien exact, le résidu de l'épuration, dont on ne savait que faire jusqu'ici, va valoir bientôt plus que l'huile minérale épurée. Voir sur ce même sujet le brevet de Grousilliers, *Moniteur scientifique*, mai 1888, p. 630.

(2) Société moscovite des Amis des sciences, d'après *Chemiker Zeitung*.

d'éclairage en acide sulfhydrique et carbonique, dans la proportion de 47 pour 100 pour le premier, de 20 pour 100 pour le second. Elle n'influence pas d'ailleurs le pouvoir éclairant, ni le rendement du gaz produit. Enfin l'auteur n'a pu observer entre le coke ordinaire et le coke produit par la houille chaulée, aucune différence au point de vue de leur valeur comme combustible.

Etude photochimique des tons colorés.

Par E.-J. NULLS et J. POUCHANAN.

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, 7, p. 310.)

La méthode imaginée par les auteurs est applicable à l'étude des tons produits par une même matière colorante; elle permet de fixer les proportions relatives de mordant et de pigment les plus convenables pour obtenir un ton donné. Elle semble susceptible d'applications scientifiques intéressantes. Voici en quoi elle consiste:

Dans un tissu de cachemire, de grains bien fin et homogène, soigneusement dégorgé et lavé, on découpe des échantillons de même surface que l'on pèse et que l'on mordance et teint dans des bains de composition connue. Les échantillons teints sont collés sur une grande carte de bristol percée régulièrement de trous ronds que l'on couvre avec l'étoffe. La carte ainsi disposée sert de négatif; elle est placée sur du papier photographique au gélatinobromure (Eastman's Bromidpapier, A.), dans un cadre convenable et exposée pendant un temps pas trop long à une lumière bien égale. On développe dans des conditions aussi identiques que possible d'une opération à l'autre, en laissant l'image pendant plus longtemps qu'on ne le fait d'ordinaire dans le bain fixateur, afin d'en éliminer tout sel d'argent non modifié. On lave en eau courante pendant une douzaine d'heures.

On prend ainsi un assez grand nombre d'épreuves (de 200 à 400). On réunit toutes celles qui proviennent du même échantillon coloré et on les incinère au creuset de porcelaine. La cendre est traitée par de l'acide nitrique pur. La solution nitrique est évaporée à sec, l'extrait repris par l'eau distillée et la liqueur évaporée de nouveau à sec. On reprend par eau distillée et l'on titre l'argent dissout avec une liqueur de chlorure de sodium au 1/100e normal, en se servant de chromate jaune comme indicateur.

I. — *Teinture en extrait de campêche et bichromate.*

Les bains étaient composés avec :

Laine	100	parties
Extrait de campêche	8	—
Eau	100,000	—
Bichromate	3 — 2 — 1.5 — 1 — 0.5 — 0.375 et 0.25	—

Les échantillons été plongés pendant 1 heure, à la température de 90°.

Les ouvertures circulaires ménagées dans la carte opaque avaient un diamètre de 7 millimètres. Le négatif a servi à prendre 250 positifs, à la lumière d'une lampe de magnésium équivalent à 22 bougies, éloignée de 1 m. 25 du cadre photographique; temps d'exposition 45 minutes. Voici, exprimées en milligrammes, les quantités d'argent trouvées, la seconde ligne donnant en regard les quantités correspondantes de mordant :

Argent trouvé	3.13	2.50	1.72	1.08	0.65	0.54	0.166
Proportion de mordant	3	2	1.5	1.00	0.5	0.375	0.25

II. — *Bains composés avec un poids constant de mordant :*

Laine	100 parties
Bichromate de potassium	3 —
Eau	100,000 —

Extrait de campêche..... 10 — 8 — 6 — 4 — 3.5 — 3 — 1 — 0.5 — 0.25 et 0.00 parties.

Mêmes conditions d'expériences que ci-dessus.

Argent trouvé..... 3.02 — 2.92 — 2.37 — 1.62 — 1.4 — 1.08 — 0.59 — 0.32 — 0.27 et 0.11............ parties

---

Brevet K n° 6207.

Inscrit le 20 avril 1888. — Exposé le 4 octobre 1888.

Procédé de préparation de bronze de silicium.

Par W. Feld et le docteur von Knorre.

Objet du brevet :

Préparation de bronze de silicium par fusion d'un mélange de cuivre ou d'oxyde de cuivre avec du charbon, de la terre siliceuse et du chlorure de cuivre anhydre ou du sel marin.

Description :

Exemple I. — On dispose dans un creuset, un mélange de :

Chlorure cuivrique anhydre	30 parties
Terre siliceuse	8 —
Charbon	3 —

et on le recouvre avec un mélange :

Cuivre métallique en limaille	150 parties
Terre siliceuse	25 —
Charbon	20 —

On chauffe au rouge clair jusqu'à ce que les gaz qui se dégagent ne contiennent plus de chlore. On pousse alors la température au rouge blanc pour fondre et agglomérer le cuivre silicié formé. Dans ces conditions, il se forme un alliage très dur et cassant renfermant environ 8 pour 100 de silicium.

Exemple II. — Comme le sel marin chauffé avec de l'acide silicique dégage du chlore qui peut attaquer le cuivre en présence, on peut remplacer, dans la préparation du bronze de silicium, le chlorure de cuivre par le sel.

Pour obtenir, comme dans la préparation n° 1, un produit à 8 pour 100 de silicium, les conditions convenables sont disposés comme précédemment, au fond du creuset :

Sel marin	30 parties
Terre siliceuse	25 —
Charbon	6 —

et par-dessus un mélange de :

Cuivre	150 parties
Terre siliceuse	25 —
Charbon	15 —

On chauffe jusqu'à ce qu'on observe un dégagement de chlore et l'on maintient cette

température jusqu'à ce que ce dégagement s'arrête. On porte au rouge blanc pour rassembler l'alliage formé en une fonte homogène.

En variant les proportions des mélanges, on obtient, suivant l'exemple I ou II des bronzes plus riches ou plus pauvres en silicium.

Brevet S n° 4264.

Inscrit le 12 mai 1888. — Exposé le 1er novembre 1888.

Procédé pour la purification des alcools.

Par la SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES ALCOOLS PURS, à Paris.

Objet du brevet :

Purification des alcools bruts au moyen des bisulfites alcalins, mélangés ou non de sulfites neutres.

a) Les aldéhydes et acétones se trouvent éliminés sous forme de combinaisons bisulfitiques, sous l'action des bisulfites alcalins concentrés.

b) L'aldéhyde butylique donne plus facilement une combinaison de ce type avec le sulfite neutre que l'on mélange au bisulfite.

c) Les mélanges obtenus en battant les alcools bruts avec le bisulfite suivant *a*, ou avec un mélange de bisulfite et de sulfite neutre, suivant *b*, sont soumis à la distillation ; l'alcool se sépare, tandis que les aldéhydes et acétones restent dans le résidu.

d) L'alcool provenant du traitement précédent *c*, est rectifié sur une base (potasse, soude, chaux), qui retient l'acide sulfureux entraîné et condensé avec l'alcool.

e) Distillation fractionnée des parties moins volatiles restées dans l'alambic avec le résidu de *c*, suivant l'une des méthodes connues.

Description :

Prenons comme exemple la purification de l'alcool de grains ; avec les alcools d'autre provenance, le procédé est le même.

Nous rectifions d'abord et obtenons ainsi :

a) Dans le condensateur les fractions les plus volatiles, contenant les aldéhydes, les acétones, etc.

b) Dans l'alambic, la masse principale de l'alcool éthylique.

On poursuit la distillation jusqu'à ce que l'essai qualitatif montre que l'alcool restant dans l'alambic ne contient plus ni acétone ni aldéhyde (réactions de Bardy et de Tollens).

La fraction *a*, est traitée dans des réservoirs convenables par une solution de bisulfite de sodium à 32° Baumé, en quantité telle que la liqueur en contienne un léger excès après que l'acétone et l'aldéhyde ont fixé la quantité nécessaire de ce sel. La dose de bisulfite est déterminée par un essai préalable.

Si l'on a constaté dans l'alcool à traiter la présence de l'aldéhyde butylique, on ajoute au bisulfite une quantité convenable de sulfite neutre qui forme avec cette aldéhyde une combinaison plus stable que le bisulfite.

Les combinaisons bisulfitiques des aldéhydes ou acétones se séparent en partie sous forme de cristaux ou restent dissoutes en totalité. Dans l'un comme dans l'autre cas, on passe tout le produit, sans séparation préalable des dépôts solides qui auraient pu se former, dans un rectificateur. Le produit distillé est plus ou moins chargé de gaz sulfureux. On le rectifie une seconde fois sur une base : soude, potasse ou chaux. L'alcool résultant est alors chimiquement pur.

Le résidu de la distillation sur bisulfite contient les combinaisons bisulfitiques des aldéhydes et acétones ; on dégage celles-ci et on les sépare, suivant l'une des méthodes connues.

Brevet n° 1822.

Inscrit le 1er août 1888. — Exposé le 5 novembre 1888.

Procédé pour préparer l'aluminium, les alliages d'aluminium et le magnésium par l'électrolyse des solutions aqueuses de leurs sels.

Par G. Nahnsen et J. Pfleger, à Stuttgart.

Objet du brevet :

Procédé de préparation de l'aluminium, de ses alliages, du magnésium, par l'électrolyse des solutions aqueuses de leurs sels, avec cette précaution de refroidir l'électrolyte et de le maintenir à basse température, durant l'action du courant.

Description :

Nous avons trouvé que les sels d'aluminium et de magnésium donnent à l'électrolyte un dépôt de métal cohérent, et que la décomposition s'opère très régulièrement, sans réaction concomitante lorsque, contrairement à ce que l'on a fait jusqu'ici, on refroidit l'électrolyte et que l'on empêche, en cours de l'électrolyse, toute élévation de température.

Nos essais nous ont montré qu'à la température de 40°, l'électrolyse des sels d'aluminium ne fournit que de l'hydrate d'oxyde d'aluminium. Si l'on opère à 4° centigrades, tout l'aluminium se sépare à l'état métallique. En maintenant cette température durant l'opération, on évite le dégagement d'hydrogène résultant de courants secondaires. On évite d'ailleurs l'électrolyse concomitante de l'eau par le courant direct en réglant convenablement la densité du courant.

La température nécessaire peut être obtenue de telle façon que l'on voudra, soit en injectant dans le liquide un courant d'air froid, soit au moyen de serpentins où l'on fait circuler une solution de chlorure de calcium froide, ou par tout autre moyen approprié.

Brevet C. n° 2504.

Inscrit le 3 février 1888. — Exposé le 8 novembre 1888.

Procédé de purification et de traitement de la kainite.

Par la Société Consolidirte Alkaliwerke, à Westeregeln.

Objet du brevet :

Traitement de la kainite par une solution bouillante à environ 30 pour 100 de chlorure de magnésium, à la pression ordinaire.

Description :

Notre procédé consiste à empêcher une double décomposition entre le chlorure de potassium et le sulfate de magnésium de la kainite en employant pour l'extraction, une solution de chlorure de magnésium de concentration convenable.

Nous nous servons avec avantage, dans ce but, des eaux mères de la fabrication du chlorure de potassium, qui contiennent environ 30 pour 100 de chlorure de magnésium. Mais on peut employer toute autre solution de chlorure de magnésium de même concentration.

La kainite, divisée en fragments, est traitée dans des vases ouverts, par la solution magnésienne bouillante. Le minéral perd son eau de cristallisation et se résout en une poudre fine qui reste longtemps en suspension dans la liqueur, tandis que les impuretés (sulfate de chaux, anhydrite, etc.), se déposent au fond du vase. On sépare la kainite par lévigation ou décantage.

La durée du chauffage dépend du degré de division du minéral ; si le produit est fin, il faut moins de temps. Les liqueurs décantées laissent déposer peu à peu la kainite ; on sépare la boue que l'on passe au filtre-presse, tandis que la solution claire peut immédiatement être employée au traitement d'une nouvelle quantité de kainite. Cette solution en se refroidissant dépose à la longue de la carnallite artificielle (combinaison de chlorures de magnésium et de potassium).

Brevet V nº 555.

Inscrit le 6 septembre 1888. — Exposé le 12 novembre 1888.

Perfectionnement dans la préparation de l'ammoniaque par calcination des résidus de mélasse avec production concomitante d'acide oxalique et de sels alcalins.

Addition au brevet nº 43345.

Par C. Uhl et Cᵉ, à Braunschweig.

Objet du brevet:

Addition successive, par petites portions et à des intervalles de temps déterminés, des mélasses désucrées ou des boues de mélasses à l'alcali caustique chaud, dans la préparation de l'ammoniaque suivant notre brevet principal nº 43,345 (1).

Description:

La lessive alcaline préparée comme il est dit dans notre brevet principal est introduite isolément dans la cornue à décomposition ; on y ajoute peu à peu, par portions à peu près égales, les eaux-mères de désucrage des betteraves, les eaux d'osmose ou autres analogues, dans les proportions indiquées dans notre précédent brevet. On évite de la sorte un dégagement brusque et tumultueux d'ammoniaque et l'on est à même de régler la décomposition de façon à obtenir une production à peu près égale du commencement à la fin de l'opération.

Brevet D nº 3435.

Inscrit le 17 mai 1888. — Exposé le 12 novembre 1888.

Procédé de fabrication du carbonate de potassium par double décomposition entre le carbonate de sodium et le sulfate de potassium.

Par le docteur J.-W. Dupré, à Stassfurt.

Objet du brevet :

Préparation du carbonate neutre de potassium par double décomposition avec le concours du froid, du carbonate de sodium et du sulfate de potassium, donnant naissance à du carbonate de potassium et à du sel de Glauber.

Description:

Si l'on refroidit avec précaution au-dessous de 0°, une solution de quantités équivalentes de carbonate de sodium (environ 85 grammes au litre) et de sulfate de potassium (environ 139 grammes au litre), il se sépare du sel de Glauber et il reste en dissolution du carbonate de potassium. Le fait que le sulfate de potassium est plus soluble dans une solution de sel de soude que dans l'eau pure, favorise beaucoup cette réaction. Par contre le peu de solubilité du carbonate de sodium dans l'eau froide, sa tendance

---

(1) *Moniteur scientifique*, mars 1888, p. 327.

marquée à former des cristaux à 13 et même plus de molécules d'eau, compliquent beaucoup le procédé pratique.

On arrive cependant, en refroidissant très lentement et surtout en amorçant la cristallisation du sel de Glauber au moyen de quelques cristaux de ce sel semés dans la masse, à déterminer la réaction dans le sens indiqué. Mais celle-ci ne devient vraiment nette que lorsque l'on fait intervenir le gaz carbonique, de manière à former du bicarbonate de sodium plus soluble que le carbonate neutre dans l'eau au-dessous de + 3°.

Le sel de Glauber se sépare à quelques degrés au-dessous de 0.

On obtient, par exemple, avec 1 mètre cube d'une solution, contenant environ 140 kilogrammes de bicarbonate de sodium et 140 kilogrammes de sulfate de potassium, refroidie à — 6° environ, 200 kilogrammes de sel de Glauber pur (0.20 pour 100 K^2O, traces de CO^2), ce qui correspond à une double décomposition d'environ 70 pour 100 des sels mis en œuvre. Si l'on refroidit à — 10°, le rendement est encore meilleur, mais on risque de voir le liquide se prendre en masse par suite de la formation d'hydrates très aqueux. La séparation des lessives d'avec les cristaux de sel de Glauber s'opère à l'aide de centrifuges.

Par évaporation de ces lessives, on obtient le carbonate de potassium très pur. Le sel de Glauber peut être employé à reproduire du carbonate ou servir à tout autre usage.

Perfectionnement dans la préparation du chlore et du chlorure de chaux.

Par Solvay et Cie, à Bruxelles.

Objets du brevet :

1° Perfectionnement dans le procédé de préparation du chlore par la décomposition sèche des chlorures, consistant :

a) A chauffer au moyen d'un combustible gazeux ou divisé en poussière fine le mélange de la combinaison chlorée et de l'alumine ou de la silice. La combustion a lieu dans l'appareil même où se meut de haut en bas le mélange producteur de chlore.

b) A produire la combustion dans une zone déterminée de l'appareil *d*.

c) A forcer les gaz dégagés à abandonner leur chaleur au mélange qui approche de la zône chauffée et à employer de même la masse décomposée à échauffer l'air froid envoyé dans l'appareil.

Ces dispositions ayant pour but de réduire au minimum la quantité de combustible à introduire dans l'appareil et à n'amener dans la partie la plus chaude qu'un mélange déjà décomposé de façon à empêcher la formation de l'oxychlorure de carbone.

2° Concurremment avec le procédé ci-dessus, calcination préalable de la substance argileuse (silice-alumine) avant le mélange avec la combinaison chlorée.

3° Procédé de purification du gaz obtenu, mélangé d'acide carbonique, par son passage dans un lait de chaux, comme celui que l'on emploie pour préparer le chlorure de chaux liquide. Le chlore est entièrement retenu, tandis qu'une partie du gaz carbonique se dégage et que le reste est retenu à l'état de carbonate de calcium.

Brevet E n° 2299.

Inscrit le 15 août 1888. — Exposé le 19 novembre 1888.

Procédé pour enlever les gaz dissous dans les liquides en y injectant des vapeurs sous pression réduite.

Par K. Eichhorn, à Berlin.

Objet du brevet :

Procédé pour enlever les gaz dissous dans les liquides, en chauffant ceux-ci sous pression réduite de telle manière que la température du liquide soit un peu au-dessous

de son point d'ébullition sous la pression actuelle. On injecte en même temps des vapeurs du même liquide qui, dans les conditions ci-dessus se comportent comme un gaz permanent et traversent la masse sans s'y condenser.

Description :

Si nous avons à enlever les gaz dissous dans l'eau par exemple, supposant celle-ci à 18° centigrades, il nous faudra réduire la pression à 15 millimètres de mercure. L'eau étant à 30°, la pression devra être réduite à 30 millimètres environ, etc.

La vapeur injectée dans l'eau, dans ces conditions, la traverse sans s'y condenser, à la manière d'un gaz permanent et insoluble.

Le gaz dissous, est entraîné ; il reste en majeure partie séparé de l'eau de condensation.

Ce procédé peut être appliqué notamment à recueillir le gaz carbonique des eaux minérales, le gaz sulfureux des eaux de lavage des gaz de calcination des minerais, etc.

Le gaz séparé, aspiré par une pompe, est condensé ou directement employé à tel usage que de besoin.

Brevet W n° 5420.

Inscrit le 4 mai 1888. — Exposé le 19 novembre 1888.

Perfectionnement dans le procédé de préparation de chaux, magnésie, alumine et ammoniaque du brevet n° 35739 (1).

Addition audit brevet.

Par B. Wakenroder, à Coethen.

Objet du brevet :

Substitution au saccharate de baryum, pour la préparation de chaux, de magnésie, d'aluminium ou d'ammoniaque, suivant notre brevet principal n° 35739, d'une solution de carbonate de baryum dans un jus sucré.

Description :

Une liqueur sucrée, contenant du carbonate de baryum précipité, telle qu'on l'obtient par exemple dans la carbonatation du saccharate de baryum en suspension dans l'eau, lorsqu'on la chauffe, dissout une certaine quantité de carbonate de baryum.

Si l'on veut faire servir, à la décomposition des sulfates des terres alcalines (de CaO, MgO, Al^2O^3 ou Am), aussi bien le carbonate de baryum précipité que celui qui est dissout, on ajoute ceux-ci à la masse, en quantité équivalente au BaO contenu. Dans le cas contraire, si l'on ne veut opérer que sur $BaCO^3$ dissout, ou filtre au préalable, on détermine par titrage la quantité de BaO dissout et l'on réduit en conséquence la dose du sulfate à décomposer.

On fait cuire la liqueur contenant les quantités équivalentes de carbonate barytique et du sulfate, et, lorsque la double décomposition est achevée, on filtre.

Si l'on a employé le sulfate d'ammonium, le carbonate de cette base étant volatil doit être recueilli et condensé dans des récipients appropriés.

La séparation des carbonates de calcium, de magnésium ou de l'alumine d'avec le sulfate de baryum s'opère ultérieurement, lors de la calcination du mélange avec du charbon pulvérisé et de la lixiviation du produit calciné. Il est à remarquer que la présence de la magnésie, de la chaux ou de l'alumine favorise singulièrement la réduction du sulfate de baryum, en abrégeant la durée et abaissant la température de la réaction et en augmentant le rendement. C'est là le point qui, pour la pratique, offre le plus d'intérêt.

---

(1) *Moniteur scientifique*, août 1887, p. 954.

COULEURS D'ANILINE.

Brevet F n° 3757.

Inscrit le 17 août 1888. — Exposé le 20 septembre 1888.

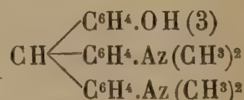
Couleurs vertes et bleues vertes de la série du vert malachite.

Par la Société FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING.

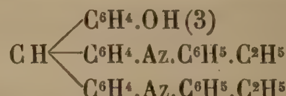
Objets du brevet:

I. — PRÉPARATION DE MÉTA-OXYTETRA-ALKYLEDIAMIDOTRIPHÉNYLEMÉTHANE.

a) Procédé de préparation du méta-oxytétraméthylediamido-triphénylemétthane :



du méta-oxytétra-éthylediamidotriphénylemétthane, des dérivés correspondants d'éthylé et diméthylé symétrique ou asymétrique, des dérivés correspondants de la diméthyle-orthotoluidine, de la di-éthyle-orthotoluidine, de la méthyle-benzylaniline, de la benzyléthylaniline, de la méthylediphénylamine et de l'éthylediphénylamine :



consistant à traiter à froid la solution aqueuse acide des tétra-alkylediamidotriphénylemétthanes méta-amidés correspondants, par le nitrite de sodium — 1 molécule — et à provoquer la substitution du groupe amidogène par le groupe hydroxyle en chauffant la liqueur jusqu'à cessation du dégagement d'azote.

b) Procédé de préparation des mêmes dérivés par la condensation de 1 molécule d'aldéhyde méta-oxybenzoïque, en présence d'agents déshydratrants comme le chlorure de zinc ou l'acide sulfurique, avec 2 molécules d'une amine tertiaire, telles que la diméthylamine, la diéthylaniline, la méthyléthylaniline, etc.

II. — Procédé de transformation des méta-oxydiamidotriphénylemétthanes, obtenus suivant l'une des deux méthodes ci-dessus et solubles dans les acides minéraux étendus, en matières colorantes, consistant à traiter ces leucobases, en solution chlorhydrique ou sulfurique par un oxydant convenable, comme le peroxyde de plomb, le bioxyde de manganèse, etc., et à isoler la matière colorante formée soit par évaporation de sa solution, soit par déplacement à l'aide du sel marin.

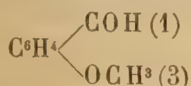
III. — Procédé de préparation des acides sulfoniques dérivés de leucobases du § I, par l'action de l'acide sulfurique fumant ou de ses substituts snr lesdites leucobases.

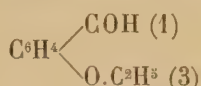
IV. — Procédé de préparation de couleurs acides par oxydation des leucobases sulfo conjuguées du § III à l'aide d'un agent approprié, tel que le péroxyde de plomb, le bioxyde de manganèse, le peroxyde de baryum ou d'autres analogues.

V. — Procédé de préparation de couleurs acides par la transformation en dérivés sulfoniques des matières colorantes préparées suivant le § II, au moyen de l'acide sulfurique ordinaire, de l'acide sulfurique fumant ou de ses substituts.

VI. — Préparation des éthers alkylés des méta-oxytétraalkylediamidotriphényle méthanes :

a) Par condensation des métoxybenzaldéhyde ou éthoxybenzaldéhyde :





avec les amines tertiaires énumérées ci-dessus (I. *b*.), avec le concours d'un agent déshydratant comme l'acide sulfurique ou le chlorure de zinc.

b) Par l'action des éthers méthyliques ou éthyliques halogénés sur les métaoxytétraalkylediamidotriphénylemétbanes du § I, *a*.

VII. — Préparation des acides sulfoniques des leucobases du § VI, par l'action des acides sulfurique ordinaire ou fumant ou de leurs substituts.

VIII. — Préparation des éthers alkylés des métaoxytétraalkylediamidotriphénylemétbanes sulfoconjugués par l'action des éthers méthyliques ou éthyliques halogénés sur un sel de l'un des acides sulfoniques du § III.

IX. — Transformation des éthers alkylés des métaoxytétraalkylediamidotriphénylemétbanes sulfoconjugués en couleurs acides par oxydation de ces dérivés (§ VII et VIII) au moyen de peroxyde comme le peroxyde de plomb ou le bioxyde de manganèse.

Brevet B n° 8312.

Inscrit le 27 janvier 1888. — Exposé le 1er octobre 1888.

Procédé de préparation de l'acide dithiosalicylique.

Par H. Baum, à Mannheim.

Objet du brevet :

Préparation de l'acide dithiosalicylique par l'action des chlorure, bromure ou iodure de soufre sur l'acide salicylique, à une température de 120-150°.

Description :

On chauffe molécules égales de chlorure de soufre et d'acide salicylique à 120°-150°. Il se dégage du gaz chlorhydrique et lorsque la réaction est terminée on reprend la masse jaunâtre, résineuse, par une lessive de soude carbonatée. Le produit se dissout, sauf un résidu insignifiant de soufre.

Si la réaction est bien réussie, la dissolution jaune foncée ne contient plus d'acide salicylique. L'acide chlorhydrique en déplace un nouvel acide, contenant du soufre, sous la forme d'une masse résiniforme, de couleur jaune paille.

L'acide dithiosalicylique (?) ainsi obtenu est en masse amorphe, d'aspect cireux, fondant facilement à une température mal définie. Il est soluble dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique cristallisable. Son sel de sodium est déplacé de ses solutions aqueuses concentrées par le sel marin, sous la forme d'un précipité jaune clair cristallin. Séché, ce sel se présente comme une masse légère, jaune verdâtre, donnant une poudre jaune claire.

Brevet K n° 6351.

Inscrit le 2 juillet 1888. — Exposé le 1er octobre 1888.

Matières colorantes azoïques nitrosées, dérivées de la résorcine.

Par Stanislas Kostanecki, à Mulhouse.

Objet du brevet :

Préparation de couleurs azoïques nitrosées par l'action de l'acide nitreux sur les azoïques de la résorcine obtenus, en combinant la résorcine avec les diazodérivés des amines et acides amine-sulfoniques suivants :

Aniline ortho et paratoluidine ;
Acide α-naphtylamine sulfonique, de Meville et Winthen ;
Acide α-naphtylamine sulfonique, de Witt ;
Acide β-naphtylamine sulfonique, de la Badische Anilin und Sodafabrik ;
Acide β-naphtylamine sulfonique, de Broenner;
Acide β-naphtylamine sulfonique, de Dahl ;
Acide β-naphtylamine sulfonique, de Casella et Cᵉ.

Description :

On dissout dans un alcali 1 molécule de l'un des azoïques résorcinique ci-dessus ; on ajoute à la liqueur 1 molécule de nitrite de sodium et l'on fait couler le mélange dans de l'acide étendu.

Le précipité formé est recueilli et conservé pour l'usage, à l'état de pâte lavée.

Suivent divers exemples qu'il est inutile de reproduire.

Pour teindre avec ces nouveaux pigments, on travaille dans le bain de laine non mordancé ou mordancé en chrome ou en fer. Le coton ne se teint que sur mordant.

Pour imprimer, on se sert de compositions analogues à celles en usage pour la dinitrorésorcine.

Les nuances varient, suivant le mordant et suivant l'amine employée à la préparation de l'azoïque. La phényle-azorésorcine, nitrosée par exemple, fournit avec les mordants de fer des tons verts olive foncés ; avec les mordants de chrome, des nuances brunes.

Les couleurs correspondantes, dérivées de l'ortho et de la paratoluidine, ressemblent beaucoup à la précédente.

L'acide naphtionique donne des dérivés de nuances très nourries et fort intéressants pour la teinture.

Brevet B nº 8877.

Inscrit le 22 août 1888. — Exposé le 1ᵉʳ octobre 1888.

Couleurs tétrazoïques dérivées du carbazol.

BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen.

Objets du brevet :

1) Procédé de préparation du diamidocarbazol consistant à réduire le dinitrocarbazol par le chlorure d'étain ou par l'étain et l'acide chlorhydrique, ou encore, de préférence, par la poudre de zinc en liqueur alcaline.

2) Procédé de préparation d'un jaune de carbazol par la combinaison de 1 molécule du tétrazodérivé du diamidocarbazol avec 2 molécules d'acide salicylique.

Description :

1° *Préparation du diamidocarbazol.*

Le dinitrocarbazol convenable pour notre préparation s'obtient en faisant arriver doucement, dans une solution chauffée à 80° centigrades de :

Carbazol	1 partie
Acide acétique cristallisé	5 parties
De l'acide nitrique de poids spécifique 1.38	1 partie 3

On porte ensuite le mélange à 100° pendant une demi-heure. Le dinitrocarbazol se dépose par le refroidissement sous forme d'une poudre cristalline jaune. On le recueille et on le lave bien.

Pour réduction, on peut faire digérer pendant plusieurs heures au bain-marie, le

dinitrocarbazol avec du chlorure d'étain ou avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

Nous préférons le procédé suivant :

Nous mettons en bon contact :

Dinitrocarbazol	6 kil. 5
Eau	10 kilogrammes
Poudre de zinc	10 —

Nous portons doucement la température du mélange, en le remuant toujours, jusqu'à 50° environ et nous ajoutons :

Soude caustique à 40° Baumé	25 kilogrammes

La masse doit être maintenue pendant 8 heures environ à 90° centigrades.

Lorsque la réduction est achevée, nous diluons avec 100 litres d'eau, et nous filtrons.

La base brute qui est mélangée de la poudre de zinc non attaquée, est traitée par 50 litres d'acide chlorhydrique à 20° Baumé. Il se forme une bouillie cristalline de chlorhydrate de diamidocarbazol et du chlorhydrate double zincique. On exprime et on reprend par 150 litres d'eau. Au besoin on décolore par le noir animal et, après filtration, on ajoute 10 kilogrammes de sel Glauber ; il se sépare le sulfate de diamidocarbazol, en aiguilles déliées, très peu soluble.

La base libre est peu soluble dans l'eau ; elle cristallise en feuillets nacrés qui ne fondent pas encore à 260°.

Le chlorhydrate est en longues et fines aiguilles incolores, très peu solubles dans un excès d'acide chlorhydrique.

Le sulfate est très peu soluble dans l'eau pure ; mais il se dissout bien dans de l'eau convenablement acidulée.

2° *Préparation du jaune de carbazol.*

On met en suspension :

Sulfate de diamidocarbazol	5 kilogrammes

dans :

Eau	100 kilogrammes
Glace	100 —
Acide chlorhydrique à 20° Baumé	6 —

et l'on diazoïque avec :

Nitrite de sodium	5 kilogrammes

dissout dans :

Eau	15 kilogrammes

La dissolution du tétrazodérivé ainsi formée est coulée dans une liqueur préparée avec :

Acide salicylique	4 kil. 750
Eau	200 kilogrammes
Soude caustique à 40° Baumé	15 —

La liqueur se colore aussitôt en rouge foncé ; après 24 heures environ ; la nuance passe au jaune brun. On chauffe à ce moment jusqu'au bouillon.

La couleur, déplacée par le sel, est un précipité brun cristallin, que l'on recueille, lave et sèche.

Le jaune de carbazol est bien soluble dans l'eau; il teint le coton non mordancé sur bain neutre ou alcalin, en belles nuances jaune d'or, solides à la lumière. Il fournit sur laine, en bain neutre ou acide, des nuances jaunes éclatantes et résistantes au foulon.

Brevet B n° 8868.

Inscrit le 18 août 1888. — Exposé le 11 octobre 1888.

Couleurs bleues et vertes, dérivés sulfoniques du bleu d'alizarine.

BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen.

Objets du brevets :

1°) Préparation de bleu d'alizarine sulfurique consistant à traiter le bleu d'alizarine par 1 à 2 molécules d'anhydride sulfurique sous forme d'acide fumant faible (Nordhausen), à une température inférieure à 50° centigrades, jusqu'à ce que le produit soit soluble dans les alcalis. La matière est mise sous la forme d'un sel alcalin stable.

2°) Préparation d'un acide bleu d'alizarine sulfonique, consistant à traiter le bleu d'alizarine par l'anhydride sulfurique, sous la forme d'un acide fumant, faible, à des températures de 100°-200° centigrades, jusqu'à ce que le produit se dissolve dans l'eau bouillante.

3°) Préparation d'un produit intermédiaire pour la fabrication du bleu-vert d'alizarine (voir ci-dessous § 4) et du vert d'alizarine (voir ci-dessous § 6) consistant à traiter le bleu d'alizarine par un grand excès d'anhydride sulfurique (10 molécules et plus) sous forme d'un acide fumant fort — à 40 ou 50 pour 100 SO^3 — à une température inférieure à 50°, jusqu'à ce que le produit se dissolve indifféremment dans l'eau, dans l'eau acidulée ou dans les alcalis.

4°) Préparation d'un bleu-vert d'alizarine consistant à laisser la solution obtenue en versant le produit du § 3 dans l'eau, abandonnée à elle-même, soit à froid, soit à chaud, préalablement neutralisée ou non, jusqu'à ce que la liqueur alcalinisée se colore en vert pur. On provoque plus rapidement cette transformation, en étendant le produit de l'opération du § 3 avec de l'acide sulfurique ordinaire et laissant reposer la liqueur sulfurique à froid ou à chaud.

5° Préparation d'un dérivé soluble dans l'eau du bleu-vert d'alizarine, consistant à former le dérivé bisulfitique de ce bleu-vert, en suivant le procédé du brevet D. R. P. n° 17695, pour la fabrication du bleu d'alizarine bisulfitique.

6°) Préparation du vert d'alizarine consistant à chauffer le bleu-vert d'alizarine du § 4 ci-dessus, avec de l'acide sulfurique concentré (monohydrate sulfurique à des températures de 100°-200° centigrades, jusqu'à ce que le produit se dissolve dans un excès de liqueur alcaline bouillante ; ou, mieux, en réunissant en une seule opération la préparation du produit intermédiaire du § 3 et sa transformation successive en bleu-vert (§ 4) et en vert d'alizarine, par l'action de l'acide sulfurique à des degrés de température et de concentration convenables.

Description :

Pour préparer le bleu d'alizarine sulfurique, on peut employer l'acide sulfurique anhydre sous l'une quelconque des formes habituelles : anhydride, acide fumant faible, acide pyrosulfurique, etc. Le point important est que la réaction se passe à basse température.

Nous opérons de préférence comme il suit :

Dans 20 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 28 pour 100 d'anhydride, nous introduisons peu à peu, en remuant soigneusement, 11 kilogrammes de bleu d'alizarine sec, aussi fin que possible. Il faut mettre environ 6 heures pour opérer le mélange. Nous chauffons ensuite, à l'abri de l'air, jusque vers 50°, température que nous maintenons pendant 4 à 5 heures, puis nous laissons la masse revenir à la température ordinaire, en continuant à remuer pendant une douzaine d'heures. Pour isoler le bleu d'alizarine sulfurique ainsi formé, nous faisons couler le produit de la réaction, en mince filet, sur de la glace ; nous filtrons rapidement, lavons à l'eau glacée et pressons.

Pour obtenir le bleu sulfonique, plus stable que le précédent, et qui paraît être un

dérivé monosulfoconjugué du bleu d'alizarine, on pousse la température du mélange d'acide sulfurique fumant de moyenne concentration et du bleu d'alizarine jusqu'au dessus de 100°. La température et la durée de l'opération dépendent de la concentration et de la masse de l'acide sulfurique employé.

Nous opérons, par exemple, avec 5 parties d'acide sulfurique fumant de 23 pour 100 SO^3 à 100°-130°. Avec de l'acide à 12-15 pour 100, il faut chauffer jusque vers 170° et au-dessus. Dans le premier cas, l'opération dure de 6 à 8 heures. Elle est à point lorsqu'un échantillon de liqueur sulfurique précipité par l'eau donne un produit lavé soluble entièrement dans l'eau bouillante et soluble dans un excès de lessive alcaline avec une couleur verte très vive.

Le produit de la réaction est versé dans l'eau; on porte à l'ébullition et on laisse refroidir jusque vers 40° centigrades ; on filtre, lave à l'eau froide, presse et sèche.

Brevet B n° 8887.

Inscrit le 30 août 1888. — Exposé le 18 octobre 1888.

Préparation de couleurs disazoïques par l'accouplement de deux dérivés amidoazoïques.

BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen.

Objets du brevet :

1°) Préparation de couleurs disazoïques jaunes, teignant le coton non mordancé en combinant deux à deux, à l'aide du gaz phosgène, des molécules d'acide p.-amidobenzolazosalicylique ou p.-amidobenzolazocrésotique (dérivés azoïques de la diphényle-urée symétrique).

2°) Préparation de couleurs disazoïques jaunes, teignant le coton non mordancé en combinant comme ci-dessus les amidoazodérivés du § 1 au moyen du thiophosgène ou du sulfure de carbone.

Description :

1° *Couleurs jaunes préparées avec le gaz phosgène.*

On diazote 10 kilogrammes d'acétyleparaphénylènediamine, d'après les prescriptions de notre brevet n° 4204. La liqueur diazoïque est versée dans une solution de :

Acide salicylique	10	kilogrammes
Soude calcinée	30	—
Eau	200	—
Glace	100	—

Après 24 heures de repos, on recueille le composé azoïque déposé en poudre cristallisée et on le presse. Pour le désacétyler, on le traite, après dessiccation par 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Baumé, à la température du bain-marie. Après 4 heures environ, la saponification est complète.

On fait couler doucement la liqueur sulfurique dans l'eau froide et on recueille sur filtre le précipité cristallin brun d'amidoazodérivé.

Pour le transformer en couleur disazoïque, nous dissolvons ce composé dans une marmite à agitateur, doublée de plomb, avec 500 litres d'eau et 100 kilogrammes de glace, en ajoutant avec précaution une lessive de soude carbonatée ou caustique, en quantité exactement suffisante pour amener la dissolution. Dans cette liqueur, nous faisons arriver maintenant du gaz phosgène jusqu'à réaction acide. L'acide colorant formé est recueilli, dissout avec la quantité exactement nécessaire de sel de soude et desséché au bain-marie.

On obtient ainsi une poudre brune jaune, aisément soluble dans l'eau, qui teint le coton sur bain de savon bouillant en belles nuances jaunes.

L'acide crésolique $C^6H^3.CH^3.CO^2H.OH$, fournit un dérivé analogue.

2° Couleurs jaunes disazoïques préparées avec le thiophosgène ou le sulfure de carbone.

A la solution amidoazoïque préparée comme ci-dessus, on ajoute par petites portions 12 kilogrammes de thiophosgène. Après une douzaine d'heures la réaction est achevée.

Pour obtenir des dérivés analogues avec le sulfure de carbone, il faut opérer en solution alcoolique. On chauffe au réfrigérant ascendant pendant 3 à 4 heures avec une dissolution de :

Dérivé amidoazoïque de l'acide salicylique	1 kilogramme
Sulfure de carbone	2 —
Alcool	5 —
Hydrate de potasse	1 —

On déplace l'acide colorant avec de l'acide chlorhydrique et l'on en prépare le sel de sodium. Les propriétés tinctoriales de ce dérivé de la thio-urée sont très voisines de celles du jaune non soufré du § 1.

Brevet N n° 1831.

Inscrit le 28 août 1888. — Exposé le 19 octobre 1888.

Perfectionnement dans la fabrication des salols.

Addition au brevet n° 38973.

Par le prof. M. von Neucki, à Bern et les successeurs du docteur F. von Heyden, à Radebeul.

Objet du brevet :

1° Substitution à l'acide o-oxybenzoïque salicylique de notre brevet principal des acides :

Ortho crésol-o-carbonique fondant à 163° ;
Méta crésol-o-carbonique fondant à 177° ;
Para crésol-o-carbonique fondant à 151° ;
Carboniques du crésol du goudron, mélange à point de fusion variable ;
Para oxybenzoïque ;
Para méthoxybenzoïque (anisique) ;
Para éthoxybenzoïque.

2° Substitution au phénol ordinaire des :

O.-m et p.-crésol du goudron de houille ;
Éther résorcine monométhylique ;
Thiophénol ;
Guayacol.

Description :

Les salols dérivés des subtances énumérées ci-dessus offrent les propriétés suivantes :

	Formule.	Cristallisation.	Point de fusion.
1° Acide salicylique-orthocrésol :	$C^6H^4 \left< \begin{matrix} CO^2.C^6H^4.CH^3 \\ OH \end{matrix} \right.$	en tables épaisses	34-35°
2° Acide salicylique-métacrésol :	Id.	houpes d'aiguilles	73-74°
3° Acide salicylique-paracrésol :	Id.	Id.	39-40°
4° Acide o.-crésotique-phénol :	$C^6H^3 \left< \begin{matrix} CO^2.C^6H^5 \\ CH^3 \\ OH \end{matrix} \right.$	aiguilles	48°
5° Acide o.-crésotique-o-crésol :	$C^6H^3 \left< \begin{matrix} CO^2.C^6H^4.CH^3 \\ CH^3 \\ OH \end{matrix} \right.$	aiguilles	38°
6° Acide o.-crésotique-m.-crésol :	Id.	Id.	57°
7° Acide o.-crésotique-p.-crésol :	Id.	liquide	
8° Acide m.-crésotique-phénol :	$C^6H^3 \left< \begin{matrix} CO^2.C^6H^5 \\ CH^3 \\ OH \end{matrix} \right.$	houpes	47°
9° Acide m.-crésotique-o.-crésol :	$C^6H^3 \left< \begin{matrix} CO^2.C^6H^4.CH^3 \\ CH^3 \\ OH \end{matrix} \right.$	houpes	48°
10° Acide m.-crésotique-m.-crésol :	Id.	prismes courts	68°
11° Acide m.-crésotique-p.-crésol :	Id.	prismes longs	79°
12° Acide p.-crésotique-phénol :	Id.	aiguilles	92-93°
13° Acide p.-crésotique-o-crésol :	Id.	liquide	
14° Acide p.-crésotique-m.-crésol :	Id.	aiguilles —	63°
15° Acide p.-crésotique p.-crésol :	Id.	pyramides ou tables épaisses.	74-75°

16° Acide salicylique et crésol brut du goudron, fournit un produit variable, suivant le point d'ébullition du crésol employé, produit liquide ou demi-solide ;
17° Acides crésotiques mélangés, du crésol brut du goudron, et phénol ;
18° Acides crésotiques mélangés et crésol brut.

Les produits 17 et 18 ont des aspects et propriétés variables avec la composition des mélanges qui ont été employés à leur production.

19° Acide salicylique-méthylerésorcine :	$C^6H^4 \left< \begin{matrix} CO^2.C^6H^4OCH^3 \\ OH \end{matrix} \right.$	pyramides	68°	cent.
20° Acide p.-oxybenzoïque-phénol :	$C^6H^4 \left< \begin{matrix} CO^2.C^6H^5 \\ OH \end{matrix} \right.$	Id.	176°	—
21° Acide anisique phénol :	$C^6H^4 \left< \begin{matrix} CO^2C^6H^5 \\ OCH^3 \end{matrix} \right.$	Id.	75-76°	—
22° Acide p.-éthoxybenzoïque phénol :	$C^6H^4 \left< \begin{matrix} CO^2.C^6H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} \right.$	Id.	110°	—
23° Acide salicylique-guayacol :	Id.	Id.	65°	—
24° Acide salicylique-thiophénol :	$C^6H^4 \left< \begin{matrix} COS.C^6H^5 \\ OH \end{matrix} \right.$	Id.	52°	—

La préparation de tous ces composés est absolument identique à celle des salols décrits dans notre brevet principal. Il suffit de remplacer l'acide o-oxbenzoïque par

l'un des acides énumérés et le phénol par l'un de ses homologues ou dérivés : o.-m.-p.-crésol, éther, résorcine monométhylique, thiophénol, etc.

Ces composés peuvent trouver emploi dans la thérapeutique et servir également à la préparation de matières colorantes.

Brevet A n° 1863.

Inscrit le 8 mars 1888. — Exposé le 22 octobre 1888.

Matières colorantes obtenues par l'action des acides hydrazine-sulfoniques aromatiques sur la rétènequinone.

ACTIENGESELLSCHAFT FUR CHEMISCHE INDUSTRIE, à Rheinau-Baden.

Objet du brevet :

Couleurs obtenues en condensant la reténequinone avec les hydrazines dérivées des composés suivants :

1 Acide sulfanilique;
2 Acide méta-amidobenzolsulfonique ;
3 Acide orthotoluidineparasulfonique;
4 Acide paratoluidine-orthosulfonique;
5 Acide xylidinesulfonique (préparé avec la xylidine commerciale);
6 Acide naphtionique;
7 Acide β-naphtylamine sulfonique de Broenner;
8 Acide β-naphtylamine δ-sulfonique;
9 Acide benzidinesulfonedisulfonique;
10 Acide benzidinedisulfonique.

Description :

La préparation des nouvelles matières colorantes a lieu très simplement :

Les quantités nécessaires de rétènequinone, par exemple 26 kilogr. 4, soit 1 molécule d'acide phénylehydrazinesulfonique, 37 kilogr. 5 = 2 molécules, sont introduites dans la masse d'eau nécessaire pour dissoudre la matière colorante formée. On porte peu à peu la liqueur à l'ébullition el l'on maintient le bouillon jusqu'à ce que la quinone comme l'acide hydrazinesulfonique soient dissous en une liqueur rouge limpide.

On neutralise ensuite par la soude carbonatée et l'on déplace la matière colorante par le sel marin.

Les nuances des combinaisons que nous avons formées de la sorte entre la rétènèquinone et les acides hydrazinesulfonique aromatiques que nous avons essayés jusqu'ici, varient de l'orangé au bleu-rouge. Ces matières colorantes sont remarquables par leur solidité. Elles résistent bien par exemple à un bain à 1 pour 100 de savon.

Brevet T n° 2026.

Inscrit le 20 novembre 1887. — Exposé le 14 juin 1888.

Préparation de dérivés iodés des acides phénolsulfoniques.

Par H. TROMMSDORFF, à Erfurt.

Objets du brevet :

1°) Préparation des dérivés iodés des phénols sulfoconjugés suivants, savoir :

L'acide di-iodoparaphénolsulfonique;
— di-iodorthophénolsulfonique;
— mono-iodoparaphénolsulfonique;

L'acide mono-iodoparacrésolsulfonique ;
— mono-iodorthocrésolsulfonique ;
— mono-iodothymolsulfonique.

Ces dérivés s'obtiennent en traitant les acides sulfoniques correspondants par l'acide chloriodhydrique (1), en solution aqueuse ou alcoolique, en présence de substances neutralisantes.

2°) Obtention directe des sels des acides du § 1, en employant dans la préparation de ces composés, comme agent de neutralisation, la base même dont l'on veut obtenir le sel.

Description :

Préparation de di et de mono-iodoparaphénolsulfonate de potassium.

Dans 20 kilogrammes d'acide chlorhydrique $d = 1.24$, on introduit 5 kilogrammes d'iode et l'on fait arriver, dans ce mélange, de l'acide hyponitrique jusqu'à ce que tout l'iode soit dissout.

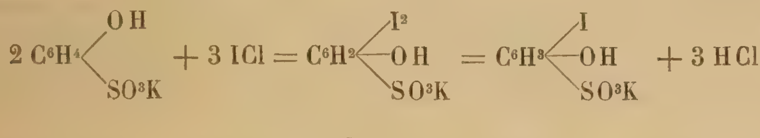
La liqueur contient alors de l'acide chloriodhydrique ; avant de l'employer on la sature avec un carbonate alcalin, de la craie ou tout autre analogue jusqu'à ce qu'il commence à se séparer de l'iode.

D'une autre part, on dissout 4 kilogr. 25 de paraphénolsulfonate de potassium dans 15 kilogrammes d'eau et l'on mélange cette solution avec la moitié de la liqueur chloriodhydrique neutralisée comme ci-dessus. Il se sépare des cristaux aiguillés lourds.

On neutralise l'acide chlorhydrique mis en liberté dans la réaction par un carbonate alcalin, puis on ajoute le reste de la liqueur chloriodhydrique. De nouveaux cristaux semblables aux précédents se déposent bientôt. Ils sont formés par le sel de potassium acide d'un acide diiodoparaphénolsulfonique.

Les liqueurs mères concentrées, abandonnent le sel potassique d'un acide mono-iodoparaphénolsulfonique.

La réaction peut être exprimée par l'équation :



$$2\,C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3K\end{cases} + 3\,ICl = C^6H^2\begin{cases}I^2\\OH\\SO^3K\end{cases} = C^6H^3\begin{cases}I\\OH\\SO^3K\end{cases} + 3\,HCl$$

Brevet E n° 2088.

Inscrit le 22 octobre 1887. — Exposé le 14 juin 1888.

Nouvel acide naphtalinedisulfonique et dioxynaphtaline dérivée.

Par EWER et PICK, à Berlin.

Objet du brevet :

1°) Nouvel acide naphtalinedisulfonique obtenu en sulfoconjuguant au-dessous de 150° l'acide β-naphtalinemonosulfonique.

2°) Dioxynaphtaline dérivée de l'acide naphtalinedisulfonique du § 1, par fusion avec des alcalis à 230°-350°.

Description :

Nous sulfoconjuguons l'acide β-naphtalinemonosulfonique ou l'un de ses sels au moyen d'acide sulfurique fumant contenant juste la quantité d'anhydride sulfurique

---

(1) Il s'agit probablement d'un composé HCl. ICl, chlorhydrate de chlorure d'iode ?

nécessaire pour introduire dans la molécule un deuxième groupe SO^3H. Toutefois, un excès d'acide ne cause nul dommage, parce qu'il ne se forme pas de dérivé trisulfonique.

Pratiquement nous prenons :

β-naphtalinesulfonate de sodium	1 partie
Acide sulfonique fumant à 25 pour 100 SO^3	2 —

On chauffe doucement au bain-marie.

En versant le produit dans la moitié de son volume d'eau, la plus grande partie de l'acide disulfonique cristallise. Cependant, comme il faut de toute façon l'entremise du sel de calcium pour isoler la totalité du produit, nous nous dispensons, dans la pratique, de faire cristalliser une fraction de l'acide disulfonique et nous traitons la liqueur sulfurique par eau, lait de chaux, etc.

Le sel de sodium du nouvel acide disulfonique est bien soluble dans l'eau ; il fournit de beaux cristaux en agrégats caractéristiques.

Pour préparer la dioxynaptaline, nous saponifions l'acide disulfonique ou un de ses sels, soit à la pression ordinaire avec des alcalis fondants, soit en autoclave sous pression, avec des lessives de concentration convenable. Températures extrêmes 220°-350°.

Brevet B n° 8365.

Inscrit le 13 février 1888. — Exposé le 14 juin 1888.

Perfectionnement dans la préparation de couleurs du groupe de la méta-amidophénolphtaléine.

Addition au brevet n° 44002.

Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen.

Objets du brevet :

1°) Préparation de la diphénylerhodamine symétrique en remplaçant dans la préparation du § 3 de notre brevet principal le diéthyle ou le diméthyle-méta-amidophénol par 2 molécules de monophényle-méta-amidophénol (méta-oxydiphénylamine) que l'on chauffe avec 1 molécule d'anhydrides phtalique avec ou sans le concours d'un deshydratant.

2°) Préparation d'une β-oxydiphénylerhodamine symétrique en opérant comme en 1°, avec 2 molécules de monophényleméta-amidophénol et 1 molécule d'anhydride -oxyphtalique.

3°) Préparation d'une dichloro-tétraméthyle-rhodamine ou d'une dichlorotétra-éthylerhodamine suivant les indications du § 3 de notre brevet principal en remplaçant l'anhydride phtalique par l'anhydride dichloro-phtalique.

4°) Substitution aux anhydrines énoncés dans les §§ 1, 2 et 3 ci-dessus des acides phtaliques simples ou substitués correspondants, avec le concours d'agents déshydratants ou d'une température plus élevée déterminant la formation de l'anhydride.

Description :

I. — *Préparation de la diphénylerhodamine symétrique* (phtaléine du méta-mono-phénylamidophénol).

Le monophényle-méta-amidophénol employé est la méta-oxydiphénylamine décrite dans les *Berichte*, 1883, p. 2786.

On mélange, dans une marmite émaillée 15 kilogrammes de ce composé, avec :

Anhydride phtalique	10 kilogrammes
Chlorure de zinc sec	10 —

On agite continuellement, en évitant autant que possible l'accès de l'air (marmite à couvercle et à agitateur) et l'on pousse la température pendant 4 à 5 heures à 160°-170°.

Le produit de la fusion, coloré en violet foncé, devient dur et cassant à froid ; on le pulvérise et on le laisse pendant longtemps en digestion avec de l'ammoniaque qui en enlève le chlorure de zinc et l'excès d'anhydride phtalique. Il reste la diphénylerhodamine basique. Celle-ci est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther ou la benzine; de ce dernier solvant, elle est précipitée par addition de ligroïne en flocons bleus. L'alcool dissout un peu la base à chaud ; si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique, il y a dissolution immédiate en une liqueur violette très foncée.

La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est rouge de vin. Les solutions alcooliques ammoniacales se décolorent rapidement au contact de la poudre de zinc ; l'addition de ferricyanure ramène la nuance primitive.

II. — *Préparation d'une rhodamine dérivée d'un acide oxyphtalique.*

Soit l'anhydride β-oxyphtalique décrit dans les *Berichte*, 1877, p. 1082.

On chauffe comme dans l'exemple I :

Monophénylemétaamidophénol	10	kilogrammes
Anhydride β-oxyphtalique	10	—

Au bout de 5 à 6 heures, la condensation est achevée. Après refroidissement, on pulvérise la masse, on la dissout dans une lessive caustique étendue et l'on déplace la matière colorante en ajoutant du sel ammoniac à la liqueur filtrée.

La base colorante est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus. L'acide sulfurique concentré la dissout en rouge écarlate; les lessives étendues de soude ou de potasse en rouge bordeaux.

III. — *Préparation de dichloro-tétraméthylerhodamine.*

Anhydride dichlorophtalique	10	kilogrammes
Diméthylemétaamidophénol	12.5	—
Chlorure de zinc	6.0	—

Température de réaction : 160° environ ; durée 5 à 6 heures.

La masse brute refroidie et pulvérisée est dissoute dans 175 kilogrammes d'acide sulfurique et cette dissolution froide est coulée, en filet mince, dans environ 300 litres d'eau froide. La couleur précipitée est recueillie, lavée, etc.

Celle-ci est assez soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool. Les solutions étendues offrent une vive fluorescence rouge.

Brevet F n° 3486.

Inscrit le 23 décembre 1887. — Exposé le 14 juin 1888.

Perfectionnement dans la préparation de couleurs azoïques brunes teignant les fibres sans mordants, dérivées du brun Bismark

Par FARBENFABRIKEN, anciennement FR. BAYER et Cᵉ, à Elberfeld.

Objets du brevet :

1°) Préparation de couleurs brunes solubles dans l'alcool par l'action des diazodérivés de l'aniline et de ses homologues, de l'amidoazobenzol et de ses homologues, et des tétrazodérivés de la benzidine, de la tolidine et de la dianisidine sur la matière colorante connue sous le nom de brun Bismark ou vésuvine.

2°) Transformation des couleurs obtenues suivant le § 1 en produits solubles à l'eau par la sulfoconjugaison.

Description :

Rien à relever de neuf (1).

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, novembre 1888, p. 133.

Brevet C n° 2437.

Inscrit le 31 octobre 1887. — Exposé le 11 mai 1888.

Perfectionnement dans la préparation des bases oxydiphényliques.

Addition à la demande de brevet C n° 2403.

Par Léopold Cassella et Cᵉ, à Francfort-sur-Mein.

Objet du brevet :

1° Emploi de l'acide naphtaline-azophénolsulfonique à la place de l'acide benzolazophénolsulfonique du brevet principal.

2° Procédé pour préparer le sulfodérivé du diamido-oxydiphényle et du diamido-oxyphényletolyle par réduction des acides benzol ou toluolazophénolsulfonique.

3° Procédé pour préparer le diamido-oxydiphényle et le diamido-oxyphényletolyle en chauffant les acides sulfoniques préparés suivant le § 2 avec de l'eau au-dessus de 100°.

Description :

I. — On dissout dans l'eau :

Naphtalineazophénétolsulfonate de sodium................ 37 kil. 8

et l'on ajoute une solution de :

Chlorure d'étain dans excès de soude caustique........... 19 kilogrammes

La réduction terminée, on acidule et, après élimination de l'étain, on déplace l'acide diamido-ethoxy-phényle naphtylesulfonique, très peu soluble dans les liqueurs neutres.

II. — Les acides benzolazoparaphénolsulfonique et toluolazo-paraphénolsulfonique fournissent nettement, sous l'action d'un réducteur modéré, les acides diamido-oxydiphénylesulfonique et diamido-oxyphényletolylesulfonique. Ceux-ci, chauffés avec de l'eau sous pression se saponifient et passent à l'état de sulfates des bases correspondantes diamido-oxydiphényle, diamido-oxyphényletolyle. Cette réaction est générale pour tous les composés de cette classe.

Brevet M n° 5677.

Inscrit le 5 mars 1888. — Exposé le 11 juin 1888.

Couleurs jaunes ou orangées obtenues par l'action du benzyle sur le sulfodérivé d'une hydrazine aromatique.

Par le docteur Richard Meyer, à Reichenberg (Bohême).

Objet du brevet :

Procédé de préparation de couleurs jaunes ou orangées consistant à faire agir sur le benzyle, en présence d'eau chaude, l'un des acides hydrazines sulfoniques snivants, ou un sel alcalin de l'un de ces acides :

Acide phénylehydrazinesulfonique,
— orthotolylehydrazinesulfonique,
— paratolylehydrazinesulfonique,
— xylylehydrazinesulfonique,
— α-naphtylehydrazinesulfonique,
— β-naphtylehydrazinesulfonique.

Description :

On chauffe au réfrigérant ascendant, jusqu'à disparition du benzyle, un mélange de

Acide phénylehydrazinesulfonique	2 parties
Benzyle	1 —
Eau	6 —

On neutralise le pigment formé par le sel de soude et l'on déplace par Na Cl. Le sel sodique est en poudre cristalline. L'acide colorant cristallise dans l'eau en aiguilles jaunes.

Ce sel sodique s'obtient directement en employant, au lieu de l'acide phénylehydrazinesulfonique, son sel de sodium (2 parties, 1).

Toutes les matières colorantes de ce groupe cristallisent aisément ; sauf celles qui contiennent le noyau de la naphtaline, elles sont bien solubles dans l'eau. Leurs nuances varient du jaune à l'orangé.

Brevet B n° 8868.

Inscrit le 18 août 1888. — Exposé le 11 octobre 1888.

Procédé de préparation de dérivés sulfuriques du bleu d'alizarine.

BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen.

Description (*suite*) (1) :

III. — Par l'action énergique de l'anhydride sulfurique sur le bleu d'alizarine, on obtient un composé très différent du bleu d'alizarine sulfonique. — Nous avons vu que ce dernier se produit, dans les meilleures conditions en employant une acide fumant faible, contenant une dose d'anhydride égale ou très peu supérieure à la quantité théoriquement nécessaire pour la sulfoconjugaison.

Au contraire, pour produire nettement le composé dont nous parlons, il faut un grand excès d'anhydride sulfurique, soit 10 molécules et plus, et de plus il faut l'employer sous forme d'acide fumant très fort.

La réaction se passe très simplement, pourvu que l'on maintienne avec soin une basse température.

IV. — *Vert-bleu d'alizarine.*

Ce pigment résulte de la décomposition du produit intermédiaire obtenu suivant le § III. Les acides ou les alcalis, même en liqueurs étendues, déterminent facilement cette décomposition.

Pratiquement, on prépare le vert-bleu d'alizarine, sans isoler le produit intermédiaire. On étend immédiatement le produit de réaction de l'acide sulfurique fumant fort sur le bleu d'alizarine, avec le double environ du volume de la liqueur d'acide sulfurique ordinaire 66° Baumé. Au bout de peu d'instants, on constate qu'une transformation s'opère au sein du liquide dont la coloration passe peu à peu du brun verdâtre au rouge violacé. Une température de 50-60° favorise la réaction. On reconnaît la fin de la réaction à ce qu'un échantillon de liqueur, étendu d'eau, passe au bleu pur avec une liqueur de carbonate de sodium, au vert vif avec une lessive alcaline caustique.

Le vert-bleu d'alizarine étant insoluble dans l'eau acidulée, il suffit d'étendre le produit d'eau, de recueillir le précipité sur filtre et de le laver à l'eau froide jusqu'à disparition de toute acidité.

---

(1) Voir, pour la première partie de ce brevet, pages 180 et 181.

V. — *Vert d'alizarine.*

Le vert-bleu d'alizarine peut subir encore, sous l'action du monolhydrate sulfurique, une transformation en un autre pigment : le vert d'alizarine. En chauffant la solution sulfurique, on voit la nuance virer du rouge au violet. On prend par exemple 1 partie de vert-bleu d'alizarine, 10 parties de monolhydratesulfurique, on chauffe pendant 6 à 8 heures à 120-130° centigrades. Le produit est précipité par l'addition d'eau.

Brevet G n° 4783.

Inscrit le 27 avril 1888. — Exposé le 29 octobre 1888.

Perfectionnement dans la préparation des matières colorantes du groupe de la méta-amidophtaléine.

Deuxième addition au brevet n° 44002.

BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen.

Objet du brevet :

Procédé pour transformer en une couleur soluble à l'eau la diphénylerhodamine symétrique, préparée suivant le premier brevet additionnel de notre patente principale n° 44,002 (1), en traitant cette diphénylerhodamine (phényle = méta-amidophénol-phtaléine) par de l'acide sulfurique fumant, à une température inférieure à 30° centigrades.

Description :

On emploie :

Diphénylerhodamine	1 kilogramme
Acide sulfurique à 20-30 pour 100 SO^3............	3 à 4 —

On évite toute élévation de température et on laisse digérer le mélange à 20-30° centigrades jusqu'à ce qu'un échantillon étendu d'eau et traité par un alcali donne une liqueur claire.

Les détails de la sulfoconjugaison n'offrent aucun point nouveau à relever.

Le nouveau pigment teint la soie en violet plus rouge que la diphénylerhodamine non-sulfoconjuguée. Ces nuances offrent un très brillant dichroïsme et une assez grande solidité à l'air et à la lumière.

Brevet L n° 4897.

Inscrit le 2 juillet 1888. — Exposé le 29 octobre 1888.

Matières colorantes du groupe de la safranine et du bleu de méthylène, indamines et indophénoles dérivés de la para-amidophénylepipéridine.

Par le docteur EUGÈNE LELLMANN, à Tubingen.

Objet du brevet :

1° Procédé de préparation d'indamines par l'oxydation, au moyen d'un chromate soluble, de molécules égales des chlorhydrates neutres d'aniline, d'orthotoluidine ou de diméthylaniline d'une part et de para-amidophénylepipéridine, d'autre part.

---

(1) Voir plus haut le premier brevet donnant la méthode de préparation de la diphénylerhodamine symétrique.

2° Procédé de préparation d'indophénols par l'oxydation, soit en solution alcaline au moyen du ferricyanure de potassium, soit en solution acétique au moyen du perchlorure de fer, de molécules égales de para-amidophénylepipéridine, et d' α- ou de β-naphtol.

3° Préparation d'une matière colorante du groupe des safranines consistant à ajouter au mélange servant à préparer l'indamine, suivant le § 1er ci-dessus avec la para-amiphénylepipéridine et l'aniline, une seconde molécule d'aniline; laisser reposer et chauffer après l'oxydation.

4° Préparation d'une couleur bleue du groupe bleu de méthylène consistant à traiter la solution chlorhydrique froide, étendue, et acidulée par HCl de la para-amidophénylepipéridine par l'hydrogène sulfuré et le perchlorure de fer. La matière colorante est déplacée par le chlorure de zinc et le sel marin.

Description :

I. — *Indamines.*

On oxyde une liqueur maintenue bien froide, préparée avec :

Chlorhydrate de paraamidophénylepipéridine........	10 kilogrammes
Chlorhydrate d'aniline........................	4 kil. 850
Eau....................................	1500 litres

par :

Bichromate de potassium......................	7 kil. 380

Il se produit une coloration rouge qui vire au violet, au bleu, puis enfin au vert-bleu. On déplace la couleur formée par le chlorure de zinc. Elle est très instable et ne peut être conservée qu'en pâte ; il en est de même des pigments analogues préparés en remplaçant le chlorhydrate d'aniline par :

Chlorhydrate d'orthotoluidine........................	5 kil. 350

ou :

Chlorhydrate de diméthylaniline......................	5 kil. 800

II. — *Indophénols.*

On mélange une dissolution de 5 kil. 400 d'α-naphtol dans un excès d'alcali caustique, avec la solution aqueuse de 10 kilogrammes de chlorhydrate de paraamidophénylepipéridine dans 2,000 litres d'eau et l'on fait arriver lentement, dans la liqueur soigneusement agitée, 49 kil. 3 de ferricyanure de potassium dissout dans l'eau.

La réaction achevée, on déplace l'indophénol en acidulant avec HCl.

III. — *Pipéridinesafranine.*

On opère comme pour la préparation de l'indamine, avec des liqueurs refroidies à 5° centigrades environ. Les proportions de réactifs sont :

Paraamidophénylepipéridine......................	10 kilogrammes
Acide chlorhydrique à 32 pour 100...............	20 —
Eau......................................	2000 litres
Aniline..................................	11 kil. 5
Acide acétique à 20 pour 100....................	50 kilogrammes
Eau......................................	600 litres
Bichromate de potassium.........................	25 kilogrammes
Eau......................................	400 litres

Après 24 heures de repos, on fait bouillir. On filtre, déplace par le sel, etc. Cette safranine teint en nuances rouges bleutées.

IV. — *Bleu de pipéridine.*

On acidule fortement avec HCl une dissolution de 10 kilogrammes de chlorhydrate diamidophénylepipéridine, on ajoute une eau sulfhydrique contenant 6 kil. 4 H^2S et, en

remuant, on fait arriver dans la liqueur 20 kilogrammes de chlorure ferrique dissout dans l'eau. On précipite la couleur par $ZnCl^2$ et NaCl. Elle teint comme le bleu de méthylène, mais en nuances plus verdâtres.

Brevet G n° 4791.

Inscrit le 2 mai 1888. — Exposé le 29 octobre 1888.

Procédé de préparation de la méta-oxydiphénylamine et de la méta-oxyphényletolylamine.

BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen.

Objet du brevet :

Méthode de préparation de la méta-oxydiphénylamine ou de ses homologues consistant à chauffer en autoclave à des températures supérieures à 200° centigrades, du chlorhydrate de métamidophénol avec de l'aniline, de la paratoluidine ou de l'orthotoluidine, ou, réciproquement, l'amidophénol avec le chlorhydrate de ces amines primaires.

Description :

N'offre rien de nouveau ; cette préparation n'est en effet qu'une application particulière du procédé général de préparation des amines aromatiques secondaires de Girard et de Laire.

Brevet A n° 1890.

Inscrit le 7 avril 1888. — Exposé le 5 novembre 1888.

Perfectionnement au procédé de préparation des couleurs dérivées de la tolidine et de l'acide α-amidonaphtaline-*E*-disulfonique.

Sixième addition au brevet n° 28753.

Par AKTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin.

Objet du brevet :

Préparation de couleurs azoïques par la combinaison de 1 molécule d'un sel de tétrazoditolyle avec 1 molécule d'acide α-amidonaphtaline-ε-disulfonique et union du produit intermédiaire ainsi formé avec 1 molécule de β-naphtylamine ou d'acide β-naphtylamine-β-sulfonique.

Description :

La préparation de ces azoïques n'offrent rien de particulier. Les matières colorantes obtenues teignent le coton en nuances rouges orangées et rouges bleutées.

Brevet F n° 3710.

Inscrit le 2 juillet 1888. — Exposé le 8 novembre 1888.

Procédé pour la préparation de la rhodamine.

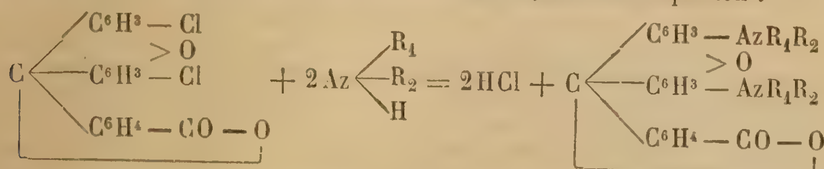
Par la SOCIÉTÉ FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst-sur-Mein.

Objet du brevet :

Préparation d'une couleur rouge consistant à faire réagir à chaud la diéthylamine sur le chlorure de fluorescéine.

Description :

Le chlorure de fluorescéine qui résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur la fluorescéine (1) réagit avec des amines secondaires, suivant l'équation :



Avec le chlorure de fluorescéine et la diéthylaniline on obtient ainsi la *rhodamine* ; on chauffe pendant 12 heures à 200-220°, sous pression :

Chlorure de fluorescéine	5 parties
Chlorhydrate de diéthylamine	4 —
Acétate de sodium cristallisé	5 —
Alcool	8 —

A côté de la rhodamine, il se forme une substance insoluble dans l'eau, mais qui, bouillie avec de l'acide chlorhydrique, en liqueur alcoolique, se transforme en rhodamine.

On reprend le produit de la réaction par l'alcool acidulé avec 10 pour 100 d'acide chlorhydrique concentré, on chauffe pendant 5 heures au réfrigérant ascendant, on distille l'alcool et l'on reprend par l'eau acidulée par HCl.

Au lieu d'acétate de sodium, on peut, pour mettre en liberté la diéthylamine à la température élevée de la réaction, employer des sels d'autres acides faibles, tels que les phosphates de sodium, ou des alcalis, soude, potasse, chaux. Cependant, c'est avec l'acétate de sodium que l'on obtient les meilleurs résultats.

Brevet A n° 1879.

Inscrit le 28 mars 1888. — Exposé le 12 novembre 1888.

Perfectionnement dans la préparation des matières colorantes dérivées du tétrazodiphényle et du tétrazoditolyle.

Par ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin.

Objet du brevet :

Couleurs bleues obtenues en combinant le nouvel acide α-naphtoldisulfonique du brevet A n° 1868 (2) avec un sel de tétrazoditolyle ou de tétrazodiphényle à molécules égales, et unissant le produit intermédiaire ainsi formé avec 1 molécule de α ou β-naphtol, acide α-naphtolsulfonique de Neville, Würther ou celui de Cleve, acide β-naphtolsulfonique de Schaeffer, diméthylemétaphénylènediamine, ou acide d'α-naphtoldisulfonique du brevet A n° 1868.

Description :

Rien à relever d'intéressant dans la préparation de ces couleurs (Voir les brevets de la même maison, dans les livraisons de juin 1887, p. 725; janvier 1888, p. 51 et mars 1888, p. 335).

Ces couleurs teignent le coton non mordancé en nuances dont voici le tableau :

---

(1) Baeyer, *Ann. Chem.*, 1883, p. 18.
(2) Voir *Moniteur scientifique*, novembre 1888, p. 1352.

	Combinaison intermédiaire de l'acide α-naphtoldisulfonique avec le	
	Tétrazodiphényle.	Tétrazoditolyle.
Avec le même acide α-naphtoldisulfonique..........	Bleu violet	Bleu
Avec l'α-naphtol..........................	Rouge violet	Bleu violet
Avec le β-naphtol.........................	Rouge violet	Violet bleu
Avec l'acide α-naphtolsulfonique (Neville et Winther)..	Rouge violet	Violet
Avec l'acide β-naphtolsulfonique (Schaeffer).........	Rouge violet	Violet
Avec la diméthyleparaphénylènediamine............	Brun violet	
Avec l'acide α-naphtolmonosulfonique (Clève)........		Bleu violet

---

Brevet A n° 1995.

Inscrit le 13 septembre 1888. — Exposé le 15 novembre 1888.

Matières colorantes rouges dérivées du diamidostilbène.

Troisième addition au brevet n° 39756.

Par Actiengesellschaft fur Anilinfabrikation, à Berlin.

Objet du brevet :

Couleurs azoïques coton obtenues en combinant 1 molécule de tétrazostilbène avec 2 molécules d'acide naphtylamine sulfonique ou avec 1 molécule d'acide β-naphtylaminedisulfonique et unissant le produit intermédiaire obtenu dans le second cas avec 1 molécule d'α-naphtylamine, d'acide naphtionique, d'acide α-naphtylaminesulfonique de Laurent, acide β-naphtylaminesulfonique de Broenner ou acide β-naphtylamine δ-sulfonique.

Description :

Se reporter, pour la préparation de ces couleurs, au brevet principal de la même maison, livraison de mars 1888.

Brevet A n° 1997.

Inscrit le 18 septembre 1888. — Exposé le 15 novembre 1888.

Perfectionnement dans la préparation des couleurs azoïques bleues dérivées du diamidostilbène.

Quatrième addition au brevet n° 39756.

Par Aktiengesellschaft fur Anilinfabrikation, à Berlin.

Objet du brevet :

Couleurs bleues dérivées de l'acide β-naphtoldisulfonique du brevet A n° = 1868 (1) formées par l'union d'une molécule de cet acide avec une molécule d'un sel de tétrazostilbène et par la combinaison du produit intermédiaire ainsi obtenu avec l'α-naphtol, le β-naphtol, l'acide α-naphtolmonosulfonique, de Neville et Winther, l'acide β-naphtolmonosulfonique de Schæffer ou l'acide α-naphtoldisulfonique dudit brevet A n° 1868.

Description :

Rien à relever dans la description de ce brevet additionnel aux brevets de la même maison, décrits dans notre livraison de mars 1888, page 334, et au brevet ci-dessus.

Ces couleurs teignent le coton non mordancé sur bain de sulfate de soude, en nuances bleues et violettes-bleues.

---

(1) *Loc. cit.*

Brevet G n° 4707.

Perfectionnement dans la préparation des couleurs du groupe de la méta-amidophénolphtaléine.

Troisième addition au brevet n° 44002.

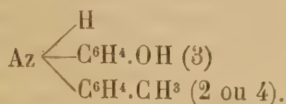
BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen.

Objet du brevet :

1° Procédé de préparation de tétrachlorotétraméthyle-(ou tétra-éthyle)-rhodamine, consistant à faire réagir, dans les conditions indiquées dans notre brevet principal, 1 molécule d'anhydride tétrachlorophtalique sur 2 molécules de diméthyle ou de diéthyleméta-amidophénol, avec ou sans le concours d'agents déshydratants.

2° Procédé de préparation de dichloro-diphénylerhodamine symétrique (phényleméta-amidophénol-dichlorophtaléine) ou de tétrachloro-diphénylerhodamine symétrique, en unissant, comme ci-dessus, 1 molécule d'anhydre dichlorophtalique ou tétrachlorophtalique avec 2 molécules de monophényle-méta-amidophénol (méta-oxydiphénylamine.

3° Procédé de préparation de ditolylerhodamine symétrique (tolyleméta-amidophénolphtaléine), en combinant, comme ci-dessus, avec 1 molécule d'anhydride phtalique, 2 molécules de para ou d'ortho-monotolyle-méta-amidophénol :



4° Dérivés di ou tétrachlorés des rhodamines préparées suivant le § 3 ci-dessus, obtenus en substituant à l'anhydride phtalique l'anhydride dichlorophtalique ou tétrachlorophtalique.

Description :

Se reporter aux différents brevets de la même maison concernant la préparation de la rhodamine et de ses dérivés (*Moniteur scientifique*, livraisons de juin et décembre 1888, pages 661 et 1469).

La tétrachlorotétraméthyle-rhodamine est une poudre violette foncée, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool en violet-rouge avec fluorescence cuivrée. Elle fournit, sur soie, des nuances rouges-violacées fortement dichroïques.

La tétrachlorotétra-éthylerhodamine ressemble beaucoup à la précdente.

La dichloro-diphényle rhodamine est une poudre bleue indigo foncé insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis, soluble dans l'alcool qu'elle nuance en bleu. Sur soie elle fournit des tons bleus très dichroïques.

La tétrachloro-diphényle rhodamine teint la soie en gris avec reflets bleutés.

Les rhodamines dérivées de la paratolylephénylamine sont plus bleutées que celles dérivées de la diphénylamine auxquelles elles ressemblent d'ailleurs beaucoup.

Brevet P n° 3397.

Inscrit le 20 décembre 1887. — Exposé le 19 novembre 1888.

Procédé de préparation d'acides sulfoniques ou carboniques des diamidoazobenzidines et diamidoazotolylènes.

Par LEIPZIGER ANILINFABRIK BEYER ET KEGEL, à Lindenau-Leipzig.

Objet du brevet :

Couleurs azoïques obtenues en unissant, en liqueur alcoolique, les sels du tétrazodiphényle ou du tétrazoditolyle avec 2 molécules de

1° acides méta ou parasulfonique,
2° acides ortho, méta ou para-amidobenzoïque,
3° acides ortho ou paratoluidinemétasulfonique,
4° acides xylidine sulfoniques délivrés de la xylidine commerciale.

Description :

Le présent procédé conduit à des matières colorantes azoïques déjà connues mais que l'on obtient, en opérant en liqueurs alcooliques beaucoup plus pures que lorsqu'on les produit en solutions aqueuses.

Exemple I. — Acide mono-amido-azobenzidine sulfonique :

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - Az^2 - Cl \\ | \\ C^6H^4 - Az^2 - C^6H^3 - AzH^2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \searrow SO^3H \end{array}$$

On dissout 10 kilogrammes de benzidine dans 250 litres d'alcool fort. On refroidit extérieurement la liqueur filtrée jusque vers 5° centigrades, et l'on ajoute 25 kilogrammes d'acide chlorhydrique fort (31 pour 100 HCl). Le chlorhydrate de benzidine se précipite, formant avec l'alcool une bouillie homogène, grise, blanche. On diazote avec une solution concentrée de 6 kilogrammes de nitrite de sodium à 96 pour 100. — Après une demi-heure de contact, la réaction est achevée ; la plus grande partie du diazodérivé se sépare en cristaux que l'on recueille sur filtre et qu'on lave en les délayant de nouveau dans l'alcool froid. Ce dérivé que l'on obtient ainsi très pur et parfaitement neutre se prête à toutes les réactions déjà connues, engendrant des matières colorantes avec les phénols, les amines, leurs acides sulfoniques ou carboniques ; les pigments que l'on obtient ainsi se distinguent par la pureté de leurs nuances.

La suite de la description n'offre aucune particularité intéressante.

UN ALLIÉ DE L'INDIGO

Dire, dans ce journal, l'importance de l'indigo, faire l'historique des cuves, et rappeler tous les essais tentés dans le but de remplacer l'indigo, soit en totalité, soit en partie, en vue d'économies à réaliser, est chose assurément superflue. Ce problème a toujours occupé savants et industriels. La synthèse de l'indigo par Bayer, une des belles pages de la chimie moderne, semblait devoir, comme pour l'alizarine, assurer le triomphe de la science sur la nature ; mais les opérations longues et coûteuses pour l'obtention de l'acide propiolique ont entravé la solution de cette question, sauf cependant pour quelques emplois spéciaux, dans l'impression des toiles peintes.

Aujourd'hui, la cuve mixte présentée par MM. L. Durand, Huguenin et Cᵉ, à Bâle, étudiée et réglée par M. Horace Koechlin, grâce aux travaux de notre nouveau membre de l'Institut, M. Schützenberger, sur les réductions par l'hydrosulfite, vient de remplir une partie des *desiderata* de l'industrie en offrant à la teinture en cuve une économie certaine à côté d'avantages sérieux.

Le cadre de cette revue nous oblige à être bref ; nous ne pouvons donc qu'énumérer rapidement les avantages de la cuve mixte sans entrer dans les explications techniques, que les applicateurs trouveront auprès de MM. Durand, Huguenin et Cᵉ, explications résumées dans la brochure que cette note analyse.

La cuve-mixte accentue la belle nuance bleu-pourpre caractéristique de l'indigo, présente à l'air, à la lumière solaire, aux agents destructeurs physiques et chimiques, la solidité de l'indigotine, sans contrarier les applications ou traitements ultérieurs de

la fibre teinte, sans demander d'autre installation, sans nécessiter plus de manipulations, tout en donnant une nuance meilleur marché, le pouvoir colorimétrique de l'indophénol étant bien supérieur à celui des indigos les plus riches en indigotine.

L'indophénol découvert par M. Horace Koechlin et M. le docteur O. Witt, produit dont, par cessions régulières, MM. Durand, Huguenin et Ce, sont les propriétaires exploitants définitifs et exclusifs, ne doit pas avoir la prétention de détrôner l'indigo, mais il peut se considérer comme son auxiliaire heureux, permettant d'abaisser le prix des bleus cuvés.

L'emploi de l'indophénol n'apporte aucune perturbation importante dans la teinture en cuve; mêmes installations, mêmes manipulations, pas d'école pour l'ouvrier, premier avantage d'un produit nouveau.

L'indophénol se désoxygène et se réoxyde exactement comme l'indigo.

Les teintures en bleu mixte résistent comme celles de l'indigo à l'acide sulfurique, aux contacts alcalins et, tout en se dégradant en bleu par les lavages, conservent une tonalité plus puissante que celle de l'indigo seul.

L'acide nitrique le ronge en blanc, signe caractéristique pour les acheteurs de bleu de cuve; les rongeants au bichromate l'enlèvent en blanc pur comme l'indigo, point capital pour les imprimeurs sur toile. Le bisulfite de soude ne le modifie pas plus que l'indigo; à la lumière solaire il se dégrade moins que l'indigo employé seul; en un mot sa résistance est supérieure à celle du colorant indien.

L'indophénol, comme nous le disons plus haut, ayant un pouvoir colorimétrique en cuve mixte bien supérieur à celui de l'indigo, simplifie par son emploi les manipulations dans la main-d'œuvre, en donnant à passes égales sur la cuve ordinaire, une intensité plus grande, d'où économie dans l'application. D'un autre côté, le prix de l'indophénol étant d'un quart à un tiers inférieur à celui des bons indigos, il en résulte pour le consommateur une économie totale pouvant varier de 20 à 25 pour 100.

Cette économie est constatée par un exercice de 2 mois, calculé sur une cuve-mixte marchant parallèlement avec une cuve à l'indigo pur. Bien entendu que, dans cette nouvelle application, les conditions varient selon les teintes demandées par la consommation, et les rapports entre l'indophénol et les indigos employés seront donnés par la pratique suivant la richesse des indigos et les teintes désirées.

Le point remarquable et nouveau dans la cuve mixte est l'affinité que l'indophénol réduit prend pour le coton en présence de l'indigo blanc; car une cuve à l'indophénol pur, dans les mêmes conditions qu'une cuve mixte, ne donne sur la fibre qu'une teinte indéterminée, sans solidité au lavage.

Il est certain que les indications données par MM. L. Durand, Huguenin et Ce dans leur brochure seront modifiées par les praticiens, suivant les nécessités de chacun et les observations particulières : sort de toute application nouvelle qui attend de l'avenir et du travail son entier perfectionnement. BIERET.

Bâle, le 7 janvier, 1889.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 17 décembre (*suite*). — Sur la théorie analytique de la chaleur. Note de M. H. POINCARÉ.

— Des muscles de la vie animale, à contraction brusque et à contraction lente, chez le lièvre; par M. L. RANVIER.

— De la présence des microbes dans les kystes dermoïdes congénitaux de la face. Note de MM. AR. VERNEUIL et CLADO. Microbe par-ci, microbe par-là, microbe partout.

— Sur le bateau sous-marin nommé le *Gymnote*, de M. Zédé; note de M. l'amiral Paris.

« Au mois d'avril 1886, j'ai déjà eu l'occasion de présenter à l'Académie une note dans laquelle M. Zédé exposait la réalisation de la pensée de son illustre maître Dupuy de Lôme pour la création de bateaux sous-marins à moteur électrique.

« Vers la fin de la même année M. Aube, alors ministre de la marine, demandait à M. Zédé de réaliser cette idée, et sur son ordre un bateau nommé le *Gymnote* fut mis en chantier dans l'arsenal de Toulon. Il vient de faire ses essais; les journaux ont publié qu'ils avaient réussi d'une manière inespérée.

« Les dimensions et les dispositions intérieures de ce bateau sont sensiblement les mêmes que celles qui ont été indiquées dans la note précitée; mais, comme il s'agit d'un engin militaire, l'Académie me pardonnera de ne pas entrer actuellement dans trop de détails. Tout ce qu'on peut dire, c'est que le *Gymnote* navigue et gouverne, tant à fleur d'eau qu'au-dessous, avec une aisance parfaite: qu'il se maintient à la profondeur que l'on choisit, avec une exactitude rigoureuse, que la vitesse est ce qu'on devait attendre, qu'on respire à l'aise, que la vision est parfaite jusqu'à une certaine profondeur et la direction assurée à tout niveau. M. Zédé se plaît à dire que les moteurs électriques de M. le capitaine Krebs sont des merveilles de légèreté et de précision et que cette partie importante de la construction a été traitée de main de maître. La puissance emmagasinée disponible est de 240 chevaux-heure. Enfin, une réussite aussi complète du premier coup eût été bien difficile, sans la science, l'ingéniosité et le soin minutieux des détails apportés à cette construction par M. l'ingénieur de la marine Romazoff, du port de Toulon. M. Zédé tient à constater la part importante de ses deux collaborateurs.

« Voilà donc une solution trouvée du bateau sous-marin; ce n'est qu'un premier pas : on fera mieux. Mais, tel qu'il est, le *Gymnote* peut rendre des services certains.

« Il appartient à la marine d'apprécier quel emploi elle veut en faire au point de vue de la défense du pays; mais, en dehors de cette application militaire, il en est une autre qui touchera l'Académie : c'est la facilité que pourrait procurer un bateau de cette espèce pour opérer des explorations sous-marines. »

— Échinides éocènes de la province d'Alicante (Espagne); par M. Cotteau.

— M. G.-A. Hirne transmet à l'Académie, par l'entremise de M. Faye, une série de tableaux numériques indiquant les résultats les plus importants des observations météorologiques faites en 1886 et 1887, en quatre localités du Haut-Rhin et des Vosges.

— Sur l'alimentation des naufragés en pleine mer. Note du prince Albert de Monaco.

— M. A. Favier soumet au jugement de l'Académie une note sur une nouvelle classe d'explosifs ne détonant pas à l'air libre.

— Sur un théorème relatif à l'attraction. Note de M. Émile Picard.

— Sur le développement d'une fonction analytique en série de polynômes. Note de M. S. Pincherle.

— Sur la variation diurne du baromètre. Note de M. Alfred Angot, présentée par M. Mascart.

— Sur quelques propriétés nouvelles et sur l'analyse du fluorure d'éthyle. Note de M. H. Moissan, présentée par M. Dehérain.

— Sur les combinaisons que forme le bioxyde d'azote avec les chloro-ruthénites et sur le poids atomique du ruthénium. Note de M. A. Joly, présentée par M. Troost.

— Sur l'emploi de l'eau oxygénée pour le dosage des métaux de la famille du fer : 1° chrome; 2° manganèse; 3° fer. Note de M. Ad. Carnot, présentée par M. Friedel (1).

---

(1) Suite voir *Moniteur scientifique*, livraison de janvier, p. 120.

« 1° *Chrome.* — J'ai montré que l'eau oxygénée réduit très rapidement et complètement l'acide chromique dans une solution froide et acide.

« Elle opère la transformation inverse et peut servir à peroxyder entièrement l'oxyde de chrome dans une solution chaude alcaline ou ammoniacale. La réaction en liqueur ammoniacale présente un intérêt particulier; elle diffère de tous les procédés employés jusqu'ici pour la peroxydation du chrome, en ce qu'elle dispense de l'introduction de réactifs fixes, qu'il faut éviter autant que possible dans les analyses.

« Une solution étendue de chlorure de chrome, par exemple, chauffée à 100°, additionnée de quelques centimètres cubes d'eau oxygénée, puis sursaturée par l'ammoniaque et chauffée de nouveau jusqu'à ébullition, devient d'abord trouble et brune, puis limpide et jaune clair, en passant à l'état de chromate d'ammoniaque. On facilite la réaction en agitant la fiole, pendant que se produit le dégagement de l'oxygène. S'il restait un peu d'oxyde de chrome non transformé, il faudrait le laisser déposer, le séparer par décantation, le redissoudre dans un acide et recommencer l'addition d'eau oxygénée et d'ammoniaque.

« La peroxydation une fois terminée, l'acide chromique peut être dosé volumétriquement, soit par l'eau oxygénée, soit par un autre réducteur en solution titrée. Il importe seulement, pour ce dosage, qu'il ne reste aucune trace du premier réactif; mais cette condition est facile à remplir, car l'eau oxygénée a complètement disparu au bout de quelques minutes d'ébullition en présence d'un assez grand excès d'ammoniaque. On serait d'ailleurs averti à temps de sa présence; car, en acidifiant la liqueur refroidie, on verrait apparaître la teinte bleue caractéristique de l'eau oxygénée en présence de l'acide chromique. Il faudrait alors faire bouillir de nouveau avec de l'ammoniaque et un peu d'eau oxygénée, que l'on expulserait entièrement.

« Le même réactif peut être utilement employé pour les *analyses pondérales ;* mais il faut alors en vérifier la pureté, s'il est pris dans le commerce, ou le préparer soi-même. La présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique est, en général, sans inconvénient.

« Le chrome sera peroxydé par l'eau oxygénée en liqueur ammoniacale et séparé, par une ou deux opérations semblables, des oxydes qui sont précipités par l'ammoniaque ou par le carbonate d'ammoniaque.

« Puis la solution de chromate sera réduite par l'eau oxygénée en présence d'un léger excès d'acide et portée à l'ébullition.

« Si l'on sursaturait alors par l'ammoniaque, il y aurait suroxydation partielle du chrome par l'eau oxygénée qui n'aurait pas été détruite, et la liqueur resterait colorée en jaune. On évite cet inconvénient en faisant passer pendant quelques instants un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution chaude, puis saturant par l'ammoniaque et faisant bouillir. Le précipité d'oxyde de chrome est ainsi bien complet.

« On arrive également à un très bon dosage en ajoutant à la solution faiblement acide, que l'on vient de réduire par l'eau oxygénée, du phosphate, puis de l'acétate de soude ou d'ammoniaque, et portant à l'ébullition pendant dix ou quinze minutes. La liqueur restant acide, il ne se produit pas de peroxydation et l'on obtient le précipité de phosphate de chrome hydraté, d'un beau vert, dont j'ai déjà indiqué la formation dans des circonstances analogues (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 154).

— Sur la reproduction du zircon. Note de MM. P. Hautefeuille et A. Perrey, présentée par M. Troost.

« Le zircon, que H. Sainte-Claire Deville et Caron ont reproduit à très haute température en faisant agir le fluorure de zirconium sur la silice ou le fluorure de silicium sur la zircone, peut être obtenu à une température qui ne dépasse pas 700° par l'action du bimolybdate de lithine sur un mélange de zircone et de silice. (Nous avions eu recours déjà au même agent minéralisateur pour la production de l'émeraude et de la phénacite).

« Lorsque le mélange de zircone et de silice renferme un excès de base, le zircon seul produit de la réaction, s'isole aisément par lévigations.

« Lorsque le mélange renferme un excès d'acide, il y a formation simultanée de zircon et de tridymite. L'acide fluorhydrique faible dissout la tridymite, et la solution ne renferme pas trace de zircone; les cristaux qui restent indissous présentent la composition normale du zircon. Le zircon et la tridymite sont donc les seuls produits formés, lors même que la minéralisation est effectuée en présence d'un excès de silice, c'est-à-dire dans des conditions qui devraient favoriser la formation de l'auerbachite ou de quelque autre silicate acide.

« Nous avons obtenu des cristaux mesurables en chauffant pendant un mois au moufle, à la température de 800°, dans un creuset de platine : 11 gr. 88 de zircone et 5 gr. 84 de silice avec 100 grammes de bimolybdate de lythine; du reste, les cristaux préparés entre 700° et 1000° présentent des caractères semblables.

« Ce sont des prismes hyalins, doués d'un éclat très vif, possédant la densité, égale à 4,6, du zircon de Ceylan, longs ou courts, selon qu'ils ont été préparés en présence d'un excès de zircone ou d'un excès de silice.

« Ces prismes appartiennent au système quadratique; le cristal est allongé dans la direction de l'axe quaternaire, terminé par quatre faces b^1, quelquefois modifié par quatre facettes sur les angles. L'angle m/m est de 90°, l'angle m/b^1 est de 132°, 12'; sur des cristaux de la Somma, ce dernier a été trouvé égal à 132°, 10' (Des Cloizeaux). »

— Action du cyanure de mercure sur les sels de cuivre. Note de M. Raoul Varet, présentée par M. Berthelot.

« On sait, par les recherches thermiques de M. Berthelot, que dans le cyanure de mercure le cyanogène ne se trouve pas dans le même état que dans les cyanures alcalins; on sait aussi que ces derniers sont attaqués par les sels de cuivre (il y a dégagement de cyanogène et formation de cyanure cuivreux). Il était donc intéressant de rechercher si le cyanure de mercure serait attaqué, et quels seraient les produits résultant de cette action. »

Suivent les expériences de l'auteur qu'il termine ainsi :

« En résumé, le cyanure de mercure n'est pas décomposé par les sels oxygénés de cuivre; il l'est au contraire par les sels halogènes : il y a, comme avec les cyanures alcalins, dégagement de cyanogène et formation de cyanure cuivreux, qui entre en combinaison avec le sel de mercure qui a pris naissance. C'est ainsi que l'on obtient les combinaisons Cu^2Cy, HgI; $Cu^2Cy, HgBr$, etc.

« Si, au lieu de faire agir les sels halogènes cuivriques, on opère avec les sels cuivreux, on obtient les mêmes corps; seulement il n'y a pas dégagement de cyanogène. »

— Sur une base diquinolique. Note de M. Albert Colson, présentée par M. Cahours.

« La constitution de la quinine est loin d'être bien connue; cependant il y a quelques raisons de croire que cet alcaloïde est l'hydrure d'une base provenant de la soudure de deux molécules de quinoléine; car le dédoublement de la quinine par les alcalis ne donne ni ammoniaque, ni amide, mais exclusivement des bases pyridiques.

« L'oxydation de la quinine, faite il y a quelques années par M. Skraup, n'infirme en rien cette opinion que la quinine est une base diquinolique.

« L'acide quininique $C^{11}H^9AzO^3$ obtenu par ce savant se rattache, en effet, à la paraoxyquinoléine, et l'oxydation fait disparaître 9 atomes de carbone et un d'azote, c'est-à-dire les proportions voulues pour former une deuxième molécule de quinoléine. L'existence de l'acide quininique prouve que la molécule de la quinine n'est pas symétrique; elle n'apprend rien relativement à la position des atomes d'azote, sinon que ces derniers, fussent-ils symétriquement disposés, peuvent, par la fixation de deux molécules d'iodures alcooliques différents, donner naissance à deux corps isomères; aussi n'est-il pas rigoureux de conclure que les deux atomes d'azote ne sont pas symétriquement disposés dans la molécule de la quinine, parce que l'on connaît deux iodométhyl-iodoéthylquinines.

« Afin de pénétrer plus avant dans la nature de cet important alcaloïde, je me suis

proposé de faire une base diquinolylique de constitution connue et de comparer ses réactions à celles de la quinine. C'est cette nouvelle base que je vais décrire.

— Sur la chaleur de combustion des camphres et des bornéols. Note de M. W. LONGUININE, présentée par M. Berthelot.

— Recherches sur l'anesthésie hystérique. Note de M. ALFRED BINET, présentée par M. Brown Séquard.

— Observations anatomiques sur les aphysies; note de M. RÉMY SAINT-LOUP, présentée par M. de Quatrefages.

— Sur les affinités des flores jurassiques et triasiques de l'Australie et de la Nouvelle-Zélande. Note de M. LOUIS CRIÉ, présentée par M. Chatin.

— Sur la direction des reliefs terrestres. Note de M. A. DE GROSSOUVRE, présentée par M. Daubrée.

— Détermination lithologique de la météorite de Fayette County Texas. Note de M. STANISLAS MEUNIER.

« Les collections du Muséum d'histoire naturelle viennent de s'enrichir d'un échantillon de météorite qui se signale, dès la première vue, par des caractères très spéciaux. En étudiant cette *météorite de Fayette*, j'arrive à la classer très exactement dans le type que j'ai institué, dès 1870, sous le nom d'*erxlébénite*. Son aspect particulier est dû à des altérations subies par la météorite, durant son séjour prolongé à la surface du sol.

« L'erxlébénite est une roche grise, éminemment cristalline, à grains très fins, dure et prenant très bien le poli. Elle résulte du mélange d'un silicate voisin du péridot ou olivine, avec un silicate analogue au pyroxène; on y observe une assez grande quantité de fer nickelé, un peu de pyrrhotine ou sulfure de fer, et des traces plus ou moins sensibles de minéraux alumineux à allure feldspathique. Sa densité varie de 3,50 à 3,75 suivant l'abondance des granules de fer dans le fragment étudié.

« Il résulte de mes analyses que la pierre de Fayette se décompose en :

Fer nickelé	7.21
Pyrrhotine	2.84
Ollivine	38.01
Pyroxènes (enstatite, etc.)	45.23
Minéraux feldspathiques, substances vitreuses interstitielles; produits d'altération	6.19
Fer chromé, schreibersite	traces
	99.44

« J'ai trouvé pour la densité, comme moyenne de trois mesures très concordantes prises sur de petits fragments distincts, le nombre 3,547 (MM. Whitfield et Merrill ont donné 3,510).

« En lames minces, au microscope, la météorite se rapproche manifestement des pierres du type d'Erxleben par l'abondance et la beauté de ses chondres à structure rayonnée. Plusieurs de ceux-ci, dont la dimension est relativement grande, sont identiques à ceux que j'ai artificiellement reproduits par la réaction mutuelle des vapeurs de magnésium métallique, de chlorure de silicium et d'eau. La disposition relative des minéraux constituants, interprétée à la lumière des expériences synthétiques, conduit à reconnaître, dans l'ordre de leur concrétion, la succession suivante :

« *Premier temps.* — Pyroxènes et enstatite; minéraux feldspathiques.

« *Deuxième temps.* — Poussière péridotique comblant les vides laissés par les aiguilles des minéraux précédents.

« *Troisième temps.* — Magma vitreux peu abondant, dû à une fusion postérieure au dépôt primitif.

« *Quatrième temps.* — Fer nickelé et pyrrhotine, moulés à la surface des chondres et insinués dans leurs fissures.

« *Cinquième temps.* — Minéraux noirs, disposés en lignes très fines et provenant de réchauffements locaux, sans fusion et généralement à la suite d'actions mécaniques.

« Une semblable complication, qu'on retrouve plus accentuée encore dans beaucoup d'autres types de roches cosmiques, fournit un argument très fort contre l'identification qu'on tente parfois d'établir entre les météorites et les étoiles filantes, qui sont évidemment cométaires. »

— Sur les directions des lithoclases aux environs de Fontainebleau, et leurs rapports avec les inflexions des strates. Note de M. Romieux, présentée par M. Daubrée.

— Sur l'attribution des genres Fayolia et Paluoxyris. Note de MM. B. Renault et R. Zeiller, présentée par M. Daubrée.

— Découverte d'une sépulture de l'époque quaternaire à Raymonden, commune de Chancelade (Dordogne). Note de M. Michel Hardy, présentée par M. de Quatrefages.

— Sur une scuplture en bois de renne, de l'époque magdalénienne, représentant deux phallus réunis par la base. Note de MM. Paul Girod et Elie Massénat, présentée par M. de Quatrefages.— M. de Quatrefages fait observer que le caractère exceptionnel de cette pièce doit faire désirer qu'elle soit envoyée à Paris pour y être examinée de très près.

— M. G. Faurie adresse une nouvelle note sur la réduction de l'alumine, de la silice, etc.

La note récente de M. Arm. Gautier, relative à l'action du sulfure de carbone sur les argiles, conduit M. Faurie à rappeler qu'il avait indiqué lui-même (t. CV, p. 494) un nouveau procédé de réduction de l'alumine, de la silice, etc. En décrivant aujourd'hui ce procédé avec plus de détails, il fait remarquer que, au lieu de faire passer un courant de sulfure de carbone sur du kaolin chauffé au blanc, il suffirait de chauffer la pâte silico-alumineuse, préparée comme il l'a indiqué, et de recueillir les gaz dégagés.

Séance publique annuelle du lundi 24 décembre 1888. — Présidence de M. Janssen.

« Messieurs,

« Avant de procéder à la proclamation de nos prix; avant de vous rendre compte des faits qui, pendant l'année écoulée, intéressent l'Académie et la science, je dois vous rappeler le souvenir de ceux de nos confrères que nous avons eu la douleur de perdre depuis notre dernière séance annuelle.

« C'est tout d'abord le général Perrier, qui succombait en février dernier à une affection du cœur, à l'âge de cinquante-quatre ans.

« La France perdait en lui un serviteur loyal, énergique, passionné pour la grandeur de son pays.

« La persévérance de sa volonté lui avait fait surmonter tous les obstacles. Au début, modeste adjoint du colonel Levret, il s'était élevé, en se formant pour ainsi dire lui-même, jusqu'au poste éminent de général directeur du grand service géographique de l'armée.

« Notre confrère doit être considéré comme le restaurateur de la géodésie française, tant par l'impulsion toute nouvelle qu'il sut lui imprimer, que par les élèves qu'il a formés, élèves devenus ensuite ses collaborateurs, et qui aujourd'hui continuent dignement son œuvre.

« Dans cette œuvre du général Perrier, rappelons ce beau travail de la mesure d'un arc de parallèle exécuté en Algérie, qui demanda quinze années de travail, et aussi la revision de la méridienne de France, pour laquelle on a su utiliser tous les progrès réalisés à l'époque actuelle. Mais ce qui a fait connaître surtout le nom du général Perrier et l'a rendu même populaire, ce furent l'exécution et la réussite de cette opération gran-

diose réputée jusque-là presque irréalisable, à savoir, la réunion géodésique de l'Espagne avec l'Algérie par-dessus la Méditerranée.

« Ce beau succès donnait à la géodésie un arc continu s'étendant du nord de l'Angleterre jusqu'au Sahara, c'est-à-dire dépassant en étendue les plus grands arcs mesurés jusqu'alors.

« Le général avait été mis à la tête du service géographique de la guerre, qui comprend la géodésie, la topographie, la cartographie. Il sut développer considérablement ce service qui, entre ses mains, rendit les plus grands services à l'armée et au pays.

« Président toujours réélu du conseil général de l'Hérault, le général Perrier s'occupa activement des intérêts de son département, sans oublier ceux de la science. C'est à lui, en effet, qu'on doit la création de l'observatoire météorologique du mont Ventoux.

« Ses concitoyens, fiers de lui et reconnaissants des services qu'il leur avait rendus, ont formé le projet de lui élever une statue. Nous nous associons de cœur à un hommage si mérité.

« Messieurs, notre bureau est bien éprouvé. L'année dernière il perdait son président dans la personne de M. Gosselin et son secrétaire perpétuel dans celle de M. Vulpian. Cette année c'est notre vice-président, M. Hervé-Mangon, qui nous est enlevé.

« En appelant M. Mangon au bureau, nous espérions que sa santé, déjà bien ébranlée, se remettrait et qu'il pourait présider l'Académie pendant cette exposition de 1889, qui l'intéressait si vivement. Il ne devait pas en être ainsi : M. Mangon s'éteignait, le 16 mai, épuisé, on peut le dire, par l'excès des travaux de tous genres qui avaient surchargé sa vie.

« M. Mangon fut un grand ingénieur rural ; il en restera comme le modèle et le type. C'est à lui que nous devons l'introduction du drainage en France. Son beau travail sur les prairies restera son titre le plus solide à la reconnaissance des savants et des agriculteurs. Dans cette étude, M. Mangon montre que les eaux d'irrigation, dans les pays du Nord, ont un rôle tout différent de celui qu'elles prennent dans les régions du Midi. Dans le Midi, les irrigations n'ont guère à fournir aux prairies que l'eau de végétation. Il en est tout autrement dans le Nord où elles doivent, en outre, jouer le rôle d'engrais. La diversité de ces deux rôles amène une différence énorme dans les quantités de liquide qui doivent intervenir dans les deux cas. Là où dans le Midi 1 mètre cube d'eau suffirait pour irriguer suffisamment, il faut en employer 50, 100 et quelquefois 200 dans les Vosges et le Jura. Une fois que la raison de cette nécessité de l'irrigation à grands volumes a été ainsi démontrée scientifiquement, on s'est efforcé de la réaliser au grand bénéfice de l'agriculture.

« L'enseignement fut aussi grandement redevable à M. Mangon. Il avait transformé le cours d'hydraulique agricole inauguré à l'École des ponts et chaussées par M. Nadault de Buffon. Plus tard, il créa au Conservatoire des arts et métiers un enseignement complet des travaux agricoles, qui prit le nom de *génie rural*. Cet enseignement, par l'importance qu'il y attachait à juste titre, par les soins constants qu'il lui donna, par les services qu'il rendit, doit être considéré comme l'œuvre capitale de sa vie.

« Enfin, la météorologie est aussi sa débitrice. La météorologie l'avait toujours attiré; mais, vers la fin de sa vie, il s'y était adonné avec l'ardeur qu'il mettait à tout ce qu'il croyait hautement utile.

« Dans cet ordre d'idées, il faut citer surtout la part prépondérante qu'il prit à la création du bureau météorologique central. Ce grand service, placé sous la direction de notre confrère M. Mascart, rend actuellement les plus importants services à la science et au pays.

« M. Mangon avait été depuis sa jeunesse ardemment dévoué aux applications de la science à l'agriculture. Il a cherché à introduire en France toutes les pratiques agricoles utiles; il a élucidé des points importants de la science agronomique ; il a rassemblé les éléments d'un grand enseignement de cette science, et par ses travaux, ses leçons, ses

écrits, il l'a fondé. L'émancipation de la météorologie française, demandée et poursuivie d'abord par Ch. Sainte-Claire Deville, est son ouvrage.

« Il est bien peu d'hommes qui aient donné plus d'eux-mêmes à leur pays, qui se soient fait de leurs devoirs une idée plus élevée et plus sévère, qui dans l'accomplissement de fonctions officielles ou publiques aient apporté plus de conscience, de haute probité morale et un amour plus grand du bien public.

« Après le général Perrier qui mourait à cinquante-quatre ans, nous perdions M. Debray, qui n'en avait que soixante et un et suivait de bien près dans la tombe l'ami qui avait joué le plus grand rôle dans son affection et sa vie, Henri-Sainte-Claire Deville.

« Les noms de ces deux chimistes resteront associés dans la science, comme eux-mêmes l'ont été presque constamment dans leurs études.

« Parmi les travaux qui feront vivre le nom de M. Debray, il faut citer surtout ceux qui se rapportent à l'étude des métaux de la mine du platine et à la dissociation.

« La dissociation, découverte dans ses grands traits par Henri Deville, fournit à M. Debray l'occasion d'un très beau travail.

« Les composés chimiques qui sont formés d'éléments dont les volatilités sont très différentes peuvent être décomposés ou dissociés par une application convenable de chaleur.

« Ceci est le fait connu, pour ainsi parler, de toute antiquité.

« Mais ce phénomène si important en chimie est soumis à des lois qui règlent sa manifestation.

« Henri-Sainte-Claire Deville avait découvert les conditions fondamentales qui permettent ou limitent le phénomène. M. Debray s'attacha à obtenir les mesures. En reprenant les expériences de son grand ami, il sut choisir avec un grand discernement les composés qui se prêtaient à des mesures précises.

« En prenant, par exemple, un sel à acide très volatil comme le carbonate de chaux il montre que ce sel, soumis en vase clos à l'action de la chaleur, commence à se décomposer vers le rouge, mais que cette décomposition, loin de continuer alors jusqu'à séparation complète des deux constituants, s'arrête pour une température donnée dès que l'acide carbonique dégagé acquiert une certaine tension; que si la température augmente, la décomposition recommence, pour s'arrêter encore dès que la tension a acquis une valeur convenable et qu'aussi à chaque température correspond une tension que règle la quantité de sel décomposé.

« Cette tension, qui joue un si grand rôle dans le phénomène, a été nommée avec raison *tension de dissociation*.

« On peut remarquer l'analogie de ce phénomène avec celui que présente une dissolution saline surmontée d'un espace limité et soumise à des températures variables.

« Cette analogie est encore complète avec les lois qui président à la vaporisation partielle d'un liquide soumis en vase clos à une chaleur croissante.

« Ces expériences ont donc le grand mérite de ramener les lois de la décomposition chimique aux lois physiques de la vaporisation.

« Le nom de Debray leur restera attaché.

« Messieurs, je dois encore signaler la perte que l'Académie a faite dans la personne de M. Rudolf Clausius, notre correspondant dans la section de mécanique, décédé à Bonn, le 24 août.

« Le nom de Clausius est trop connu et trop célèbre pour qu'il soit nécessaire de rien ajouter à l'expression du sentiment de la perte si considérable que l'Académie et le monde savant font en cette occasion.

« Je signalerai encore les pertes si regrettables que nous avons faites dans la personne de M. Asa Gray, correspondant dans la section de botanique, et dans celle du

savant physicien suédois M. Edlund, qui était désigné pour appartenir incessamment à l'Académie.

« L'astronomie et la science ont fait, en la personne de M. Houzeau, une perte que nous avons tous vivement ressentie.

« Après avoir payé ce trop léger tribut à la mémoire de ceux que nous avons perdus, il me reste une tâche plus douce à remplir : c'est celle d'offrir nos félicitations à notre confrère M. l'amiral Jurien de la Gravière, élu membre de l'Académie française le 26 janvier dernier.

« Notre confrère, par les grands commandements qu'il a exercés et les souvenirs qu'ils ont laissés dans la flotte, par l'importance de ses ouvrages, dont le cadre embrasse maintenant les temps anciens et modernes, et qui joignent au mérite du fond et d'une science militaire consommée celui d'un style élégant et facile, méritait pleinement cet honneur qui ne nous surprend pas et que nous avions prévu depuis longtemps.

« Messieurs, parmi les couronnes que nous allons donner, il en est une des plus belles et des plus difficiles à obtenir, qui sera posée sur un front féminin.

« Mme de Kowalewski a remporté cette année le grand prix des sciences mathématiques. Nos confrères de la section de géométrie, après examen du mémoire présenté au concours, ont reconnu dans ce travail, non seulement la preuve d'un savoir étendu et profond, mais encore la marque d'un grand esprit d'invention.

« Mme de Kowalewski est professeur à l'Université de Stockholm, où elle forme de savants élèves. Elle descend du roi de Hongrie Mathias Corvin, qui non seulement fut un grand guerrier, mais qui fut encore un protecteur éclairé des sciences, des lettres et des arts.

« Ce sont évidemment ces dernières qualités dont Mme de Kowalewski a tenu à hériter de son illustre ancêtre, et nous l'en félicitons.

« Messieurs, parmi les prix dont l'Académie dispose pour l'année prochaine, je dois signaler celui qui résulte de la magnifique donation de M. Leconte. Ce prix est de la valeur de 50,000 francs.

« L'Académie dispose en outre de cinq prix de 10,000 francs chacun pour des travaux se rapportant à la physique, à la chimie, à l'histoire naturelle. Jamais Académie n'a été dotée d'une manière aussi magnifique. D'un autre côté, jamais peut-être les sciences n'ont offert un champ aussi vaste et aussi riche aux efforts des travailleurs et des savants. Les sciences mathématiques font en ce moment de rapides progrès, l'astronomie est renouvelée par l'application de l'analyse spectrale et de la photographie, l'électricité va recevoir les plus grandioses applications. La médecine, l'histoire naturelle seront bientôt transformées à leur tour par les récentes découvertes de la microbiologie. Nous pouvons donc, avec pleine confiance, faire appel à ceux qui, après nous, se présentent pour entrer dans la carrière. La moisson sera belle et, comme il arrive toujours dans le champ de la science, les vérités qu'ils trouveront seront d'un ordre plus général et plus beau encore que celles que nous avons été cependant si heureux de découvrir.

« Je viens de dire que les découvertes de la microbiologie allaient recevoir de belles applications en médecine et en histoire naturelle. Cela m'amène à parler de ces récentes découvertes à propos de l'inauguration, il y a quelques semaines, de l'établissement où ces belles études seront centralisées : je veux parler de l'Institut Pasteur. C'est le 14 novembre dernier que cet Institut a été inauguré.

« Tout le monde avait compris que le succès définitif de la méthode découverte par M. Pasteur pour préserver de la rage était un succès éclatant pour la science française

aussi l'assistance était-elle considérable. Elle comprenait ce que Paris compte de plus distingué dans les pouvoirs publics, l'administration, les lettres, les sciences, les arts, les professions libérales. M. le président de la République et plusieurs de ses ministres, en y assistant, semblaient en quelque sorte apporter l'hommage de la France entière. L'inauguration de l'Institut marque le commencement d'une ère nouvelle pour les doctrines découlant des travaux et des découvertes de M. Pasteur.

« Après avoir traversé leur période militante, après avoir eu à résister à toutes les attaques, il semble que ces doctrines entrent maintenant dans une période d'apaisement et de calme féconds. Les convictions presque universellement faites aujourd'hui, on va se livrer aux applications. De tous côtés, en effet, se lèvent des adeptes pour s'emparer des découvertes de l'initiateur et en poursuivre les conséquences.

« Ce sont des horizons qui s'ouvrent devant nous et dont il nous est impossible de mesurer l'étendue; car l'application à la rage, quelque bienfaisante et admirable qu'elle soit, ne constitue qu'un chapitre bien limité du livre qui se prépare et dont on devra surtout à M. Pasteur, et ce sera sa gloire, de belles pages et la magistrale introduction.

« On peut pressentir dès maintenant l'importance des applications de ces découvertes à la médecine; mais je suis particulièrement frappé des horizons qu'elles ouvrent en physiologie. Il semble que leur plus grand service est d'avoir révélé l'importance de ce monde merveilleux de petits êtres qui jouent un rôle si considérable dans la nature. Je me persuade que l'étude qui embrasserait celle de la vie, depuis le monde microscopique jusqu'à celui des animaux supérieurs, pour en faire comme une chaîne continue, conduirait à une philosophie nouvelle formulant des lois d'une généralité, d'une simplicité, d'une beauté incomparables.

« Rapprochement remarquable : il y a trente ans à peine, un physicien analysait les métaux de l'atmosphère solaire, et cette grande découverte devenait le point de départ d'une révolution dans l'astronomie. La chimie prenait possession des cieux. Aujourd'hui, un chimiste nous ouvre le monde des êtres microscopiques. Aux conquêtes dans le monde de l'infiniment grand succède la conquête du monde des infiniment petits. Après l'analyse de la nébuleuse dont les soleils sont la poussière, la révélation de mondes, aussi vastes peut-être, car y a-t-il une grandeur absolue? et qui tiennent sur la pointe d'une aiguille.

« C'est ainsi que la science marche sans cesse, tantôt dans une direction, tantôt dans une autre tout opposée; tantôt d'une manière lente et régulière, tantôt par bonds soudains et imprévus, et qu'il est impossible de dire quelles seront les découvertes de l'avenir et de poser des bornes aux conquêtes de l'esprit humain.

« Messieurs, dans ces grandes découvertes auxquelles assiste notre siècle, l'Académie a une belle part; mais, si vous revendiquez les travaux glorieux que vos noms rappellent, c'est pour en reporter tout l'honneur à notre cher pays; car, ainsi que je le disais récemment à Tours devant la statue du général Meusnier, l'Académie a deux passions : celle de la France, celle de la vérité.

« Ah! messieurs, au milieu des tristesses et des douleurs de l'heure présente, quand nous voyons cette France que nous voudrions si forte et si unie, saisie comme par un esprit de vertige, se diviser, se déchirer elle-même et compromettre, s'il était possible, son rôle dans le monde, n'est-il pas consolant de penser qu'à côté de cette France, qui nous donne tant d'inquiétudes et tant d'angoisses, il y en a une autre, celle qui est représentée par tous ces ouvriers obscurs ou illustres qui font sa force et sa gloire.

« Oui, il y a heureusement la France des lettres, des sciences, des arts, de l'agriculture, de l'industrie, qui prodigue et donne sans compter son labeur, son talent, son génie.

« Réjouissons-nous, messieurs, d'appartenir à cette seconde France. C'est elle qui nous donne notre meilleure part d'influence dans le monde; c'est elle qui nous a valu notre gloire la plus durable; c'est par elle encore que nous pourrons accomplir cette mission de civilisation, de justice, de droit sur laquelle le monde compte toujours et qu'il ne sera donné à personne de nous enlever. »

PRIX DÉCERNÉS EN 1888.

GÉOMÉTRIE.

Grand prix des sciences mathémathiques. — Perfectionner la théorie des fonctions algébriques de deux variables indépendantes. Le prix est décerné à M. Émile Picard.

Prix Bordin. — Perfectionner en un point important la théorie du mouvement d'un corps solide. Le prix est décerné à Mme Sophie de Kowalewski.

Prix Francœur. — Le prix est décerné à M. Émile Barbier.

Prix Poncelet. — Le prix est décerné à M. E. Collignon.

MÉCANIQUE.

Prix extraordinaire de six mille francs.— Progrès de nature à accroître l'efficacité de nos forces navales. La commission décerne trois prix de deux mille francs chacun à M. A. Banaré, à M. A. Hauser et à M. Raynaud.

Prix Montyon. — Le prix est décerné à M. H. Bazin.

Prix Plumey. — Le prix est attribué à Mme Ve Benjamin Normand et ses enfants.

Prix Dalmont. — Le prix est décerné à M. Jean Resal.

ASTRONOMIE.

Prix Lalande. — Le prix est décerné à M. Joseph Bossert.

Prix Valz. — Le prix est décerné à M. E.-C. Pickering.

Prix Janssen. — Le prix est décerné à M. William Huggins.

Prix Damoiseau.— Perfectionner la théorie des inégalités à longues périodes causées par les planètes dans le mouvement de la lune. — Le prix n'est pas décerné. Un encouragement de mille francs est accordé à l'auteur du mémoire portant pour épigraphe : « Lagrange, Laplace, Cauchy. » La question est maintenue pour 1890.

PHYSIQUE.

Grand prix des sciences mathématiquns. — Perfectionner en quelque point important la théorie de l'application de l'électricité à la transmission du travail. La question est retirée du concours.

STATISTIQUE.

Prix Montyon. — Deux prix sont décernés, l'un à M. Félix Faure, l'autre à M. J. Tessier.

CHIMIE.

Prix Jecker. — Le prix est partagé par moitié entre M. Maquenne et M. Cazeneuve.

GÉOLOGIE.

Prix Cuvier. — Le prix est décerné à M. Joseph Leidy.

BOTANIQUE.

Prix Desmazières. — Le prix est décerné à M. V. Fayod.

Prix Montagne. — Le prix est décerné à M. Gaston Bonnier.

AGRICULTURE.

Prix Vaillant. — Maladies des céréales. Le prix n'est pas décerné. La question est prorogée à 1889.

ANATOMIE ET ZOOLOGIE.

Prix Savigny. — Le prix n'est pas décerné.
Prix Thore. — Le prix est décerné à M. le docteur Carlet.
Prix da Gama Machado. — Le prix n'est pas décerné.

MÉDECINE ET CHIRURGIE.

Prix Montyon. — La commission décerne trois prix : à M. Hardy, à M. Albert Hénocque, à MM. Follin et Duplay. Elle accorde trois mentions honorables : la première à M. Émile Berger, la deuxième à M. Gilles de la Tourette, et la troisième *ex æquo* à M. Bailly et à M. Bérenger-Féraud. Elle cite honorablement dans le rapport MM. Bérillon, Binet et Féré, Chauvel et Paulet, Jolly, Lecorché et Talamon, Martin (de Bordeaux), Vidal (d'Hyères).

Prix Bréant. — La commission accorde une récompense de trois mille francs à M. le docteur Hauser.

Prix Barbier. — Le prix est partagé par moitié entre MM. Leroy et Raphaël Dubois et M. le docteur J. Ehrmann (de Mulhouse).

Prix Godard. — Le prix est décerné à M. le docteur Maurice Hache.

Prix Lallemand. — Le prix est partagé par moitié entre M. François-Franck et M. Paul Blocq. Une mention honorable est accordée à M. Bouvier.

PHYSIOLOGIE.

Prix Montyon. — Le prix est partagé par moitié entre M. Augustus D. Waller et M. Léon Fredericq. Des mentions honorables sont accordées à M. Beauregard, à M. le docteur Blake, à M. Mangin. Une citation honorable est accordée à M. Peyrou.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE.

Prix Gay. — Dresser, d'après des observations nouvelles et en mettant à contribution celles déjà publiées, des cartes mensuelles des courants de surface dans l'océan Atlantique. Donner un aperçu du régime des glaces en mouvement aux abords des régions boréales. Le prix est décerné à M. G. Simart.

PRIX GÉNÉRAUX.

Prix Montyon, arts insalubres. — Deux encouragements de quinze cents francs chacun sont accordés à M. le docteur Paquelin et à M. Fumat.

Prix Trémont. — Le prix est décerné à M. Fénon.
Prix Gegner. — Le prix est décerné à M. Valson.
Prix Delalande-Guérineau. — Le prix est décerné au R. P. Roblet.
Prix Jérôme Ponti. — Le prix est décerné à M. G. Kœnigs.
Prix Laplace. — Le prix est décerné à M. Weiss (Paul-Louis).

RAPPORT SUR QUELQUES PRIX.

Chimie.

PRIX JECKER.

(Commissaires : MM. Chevreul, Fremy, Cahours, Troost; Friedel, rapporteur.)

Rapport sur les travaux de M. MAQUENNE.

M. MAQUENNE a commencé ses travaux au laboratoire de M. Dehérain et a fait seul, ou en collaboration avec son maître, des recherches sur les principales fonctions de la vie

des plantes. Nous ne faisons que mentionner ici ces travaux de physiologie végétale relatifs, entre autres, aux pouvoirs émissif, absorbant et diffusif des feuilles, à l'influence de la couleur de la lumière sur la décomposition de l'acide carbonique, sur la respiration des feuilles dans l'obscurité, etc. En distillant des feuilles vertes avec de l'eau, il a obtenu de l'alcool méthylique, qui semble ainsi être un des premiers principes formés pendant la décomposition de l'acide carbonique par la cellule à chlorophylle insolée.

Il s'est attaché à étudier l'action de l'effluve électrique dans un certain nombre de composés organiques, poursuivant ainsi une idée de notre éminent confrère M. Berthelot, d'après laquelle la plupart des réactions de la vie végétale se rapprochent de celles que produit l'effluve. Il est arrivé à la conclusion que, sous cette forme, l'électricité produit des effets comparables à ceux de la chaleur.

Mais c'est dans ces dernières années que M. Maquenne est entré dans la voie qui l'a conduit aux résultats les plus intéressants. Il s'est attaché à l'étude des principes immédiats, et celle des matières sucrées, ces substances à la fois si importantes et si délicates à manier, lui a fourni plusieurs faits inattendus de nature à modifier les idées généralement admises sur la constitution de ces corps. C'est ainsi qu'il a fait voir que l'inosite est une véritable mannite, se rattachant à la série grasse par sa qualité de composé saturé, à la série aromatique par l'existence dans sa molécule d'un anneau fermé à 6 at. de carbone, et dérivant comme la quercite de l'hexahydrure de benzine. Il a pu en dériver des oxyquinones identiques à celles que MM. Nietzki et Benckeier ont obtenues en partant de la benzine et qui se produisent également dans l'action de l'eau sur la combinaison de potassium et d'oxyde de carbone qui prend naissance dans la fabrication du potassium.

La perséite, découverte par MM. Müntz et Marcano dans les feuilles et les fruits du *Laurus Persea*, n'est pas un isomère de la mannite, comme on l'avait cru d'abord et comme M. Maquenne lui-même l'avait admis à la suite de l'étude faite par lui des éthers acétique, butyrique et nitrique saturés, de cet alcool plurivalent.

L'étude de l'hydrocarbure que l'on peut en dériver par l'action de l'acide iodhydrique et de l'iodure qui l'accompagne montre que ce composé renferme 7 at. de carbone; c'est le premier alcool heptatomique connu, la première matière sucrée a 7 at. de carbone, et du même coup le nombre des corps isomériques renfermant $C^6H^{14}O^6$ se trouve ramené à qnatre : la mannite, la dulcite, l'isodulcite et la sorbite.

M. Maquenne a décrit aussi quelqus dérivés nouveaux de l'acide saccharique et de l'acide mucique, ainsi qu'un acide hexaoxyheptylique, isomérique avec les acides formoglucosiques de M. Schützenberger, qui prend naissance dans l'action de l'acide cyanhydrique sur le galactose et auquel, en conséquence, il a donné le nom d'*acide galactose-carbonique*.

Guidé par des idées très nettes sur les fonctions et sur la constitution des corps complexes sur lesquels il opère, M. Maquenne a, ainsi que nous venons de le montrer, fait faire plusieurs pas importants à l'histoire des matières sucrées. Nous pouvons compter sur son zèle, sa pénétration, son habileté expérimentale pour nous fournir d'autres résultats d'une importance analogue.

La commission propose d'accorder à M. MAQUENNE la moitié du prix Jecker pour 1888.

Rapport sur les travaux de M. CAZENEUVE.

M. CAZENEUVE s'est attaché depuis plusieurs années à l'étude de certains dérivés du camphre. On sait à combien de discussions a donné lieu la question de la constitution de ce corps si connu, si souvent étudié et sur lequel, malgré tout, il reste encore tant d'incertitude. M. Cazeneuve, après avoir décrit des combinaisons du camphre avec l'aldéhyde et avec l'hydrate de chloral, est parvenu à obtenir un dérivé monochloré et deux dérivés dichlorés isomériques, fort bien cristallisés et qui se préparent facilement par

l'action du chlore sur une solution alcoolique de camphre. Cet artifice était nécessaire, parce que les procédés habituels de chloruration donnent de mauvais résultats.

A côté des deux dérivés bichlorés viennent se placer deux camphres chlorobromés, puis deux chloronitrés, dont l'un fournit des cristaux de grande dimension et qui tous deux peuvent être transformés en camphres mononitrés. L'un de ceux-ci, lui aussi susceptible de fournir de très beaux cristaux, se comporte comme un véritable acide et fournit toute une série de sels bien définis. C'est un acide acétonique qui donne un dérivé cristallisé par l'action de la phénylhydrazine; il forme un hydrate intéressant dont M. Cazeneuve poursuit encore l'étude.

L'action des métaux, argent, zinc, fer en poudre, sur l'iodoforme à basse température lui a fourni de l'acétylène, de l'iodure de méthyle et de l'iodure de méthylène.

L'action de la chaleur sur l'acétate de cuivre lui a donné un procédé intéressant, et peut-être général, pour préparer par oxydation directe les oxyacides ou acides-alcools; il a trouvé, à côté du protoxyde de cuivre formé, du glycolate de cuivre et de l'acide glycolique.

M. Cazeneuve a récemment isolé du bois de santal rouge deux principes immédiats bien cristallisés, qu'il a étudiés en collaboration avec M. Hugounenq, et qu'il a appelés *ptérocarpine* et *homoptérocarpine*. Il a fixé leur composition, qui semble en faire deux homologues, et a pu établir d'une manière générale leur fonction. Ce sont, pour lui, des anhydrides polyphénoliques renfermant des noyaux orciniques.

C'est en étudiant les dérivés nitrés de ces noyaux que M. Cazeneuve a été victime d'un accident grave, dont les suites l'ont éloigné pendant longtemps de son laboratoire.

A côté de ces recherches de chimie pure, M. Cazeneuve s'est occupé d'applications diverses à la biologie et à l'hygiène.

Il a réussi à isoler l'hématine, ou pigment ferrugineux du sang, par une méthode beaucoup plus rapide que celle de Hoppe-Seyler. Il a démontré que cette hématine peut donner directement, avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, des combinaisons cristallisées. Il a décrit aussi une combinaison barytique définie.

En 1877, à une époque où les idées microbiennes étaient moins généralement admises qu'aujourd'hui, il a montré, en collaboration avec M. Livon, que l'urée ne se transforme dans la vessie en carbonate d'ammoniaque que sous l'action d'un ferment.

On lui doit aussi une méthode de recherche dans les vins de la fuchsine et des colorants azoïques, fondée sur l'emploi des oxydes métalliques et employée aujourd'hui dans beaucoup de laboratoires municipaux.

Les travaux de M. Cazeneuve sont, comme on le voit, déjà nombreux et variés. La section a jugé qu'ils méritaient une récompense devant servir en même temps d'encouragement à leur auteur à persévérer dans la voie où il est engagé et à poursuivre spécialement son travail sur les dérivés du camphre. Elle propose de lui attribuer l'autre moitié du prix Jecker.

Les propositions de la commission sont successivement adoptées.

Médecine et chirurgie.

PRIX MONTYON.

(Commissaires : MM. Charcot, Brown-Séquard, Richet, Verneuil, Marey, Larrey, Sappey, Ranvier; Bouchard, rapporteur.)

La commission a eu à examiner trente-cinq travaux imprimés ou manuscrits.

Elle vous propose d'accorder un prix à M. le docteur Hardy, pour le traitement de la gale institué en 1852 à l'hôpital Saint-Louis de Paris.

Avant M. Hardy, les malades affectés de cette triste maladie étaient admis à l'hôpital où ils séjournaient plus ou moins longtemps. M. Hardy a institué en 1852 le traitement externe. Les malades se présentent; le diagnostic fait, on leur applique immédiatement

le traitement. Une heure et demie après, ils sont renvoyés guéris. Le déshabillage, la friction préparatoire au savon noir, le bain simple, la friction parasiticide avec la pommade sulfurée et alcaline, le rhabillage, tout cela s'est fait en quatre-vingt-dix minutes.

Ce traitement fonctionne depuis trente-six ans, pendant lesquels il a été traité, sans être admis dans les salles, 184,186 galeux. Sur ce nombre on n'a observé de récidive que chez 6,857 malades : c'est une proportion de 3,5 pour 100.

Si, en regard de cette efficacité, on considère combien est insignifiante la perte de temps que ce traitement impose aux malades, et quels services l'administration des hôpitaux a pu rendre en accordant à des patients atteints de maladies plus graves les lits qui autrefois étaient occupés par des galeux, on comprendra sans peine que cet exemple ait été suivi à peu près partout en France et à l'étranger.

PRIX BRÉANT.

(Commissaires : MM. Marey, Richet, Brown-Séquard, Verneuil, Bouchard, Pasteur; Charcot, rapporteur.)

L'épidémie de choléra qui, en 1884 et 1885, a sévi avec une si grande violence sur l'Espagne a été étudiée avec le plus grand soin, dans tous ses détails, par M. le docteur Hauser. Les investigations de ce médecin ont surtout porté sur l'analyse des circonstances étiologiques et, comme corollaire de ces études, il s'est trouvé conduit en manière de déduction à proposer tout un plan de prophylaxie.

Le travail de M. Hauser (1) comprend trois volumes enrichis de cartes, de tableaux épidémiographiques, et un atlas dont les nombreuses planches permettent de suivre de la façon la plus claire la marche et les localisations de l'épidémie cholérique dans la presqu'île ibérique.

L'auteur s'est proposé, en particulier, de rechercher pourquoi, dans le cours d'une épidémie cholérique, l'agent pathogène importé reste dans certains cas, pendant un temps souvent fort long, parfaitement inactif, du moins en apparence, tandis que d'autres fois, au contraire, son influence sur l'homme s'exerce d'une façon presque foudroyante; pourquoi encore, après avoir étendu ses ravages avec une intensité et pendant une durée des plus variables, le germe morbide disparaît absolument et pour toujours, une nouvelle importation étant nécessaire au développement d'une nouvelle épidémie.

Sans doute, tous ces problèmes que nous venons d'indiquer, M. Hauser ne les a pas complètement résolus; mais il a du moins contribué à leur étude par une exactitude documentaire bien précieuse en de pareilles recherches. Non seulement il a recueilli un nombre considérable de faits observés avec sagacité, mais de plus il les a contrôlés, classés, comparés, et les conclusions qu'il en a tirées, on pourra, grâce à la façon très méthodique dont il a disposé son travail, en vérifier sans difficulté aucune la parfaite exactitude.

Pour que naisse chez l'homme un cas de choléra, la présence de l'agent spécifique, qui, suivant l'auteur, ne serait autre que le bacille virgule, est chose absolument indispensable. Mais, pour qu'une épidémie cholérique se constitue et progresse, il faut quelque chose de plus. En effet, pour exciter la pullulation et la diffusion de l'agent morbifique, le concours de certaines conditions est nécessaire; et, à ce point de vue, M. Hauser arrive à conclure, d'après ses observations, que le rôle joué par l'eau a été considérablement exagéré.

Il en vient même à affirmer, et c'est là un des points originaux de son travail, que, dans de certaines circonstances, l'eau peut être un des agents destructeurs les plus précieux du germe morbide, à la condition que cette eau soit abondante et animée d'un

(1) *Estudios epidemiologicos relativos a la etiologia y profilaxis del colera*, 3 tomes in-8°, Madrid, 1887.

mouvement suffisamment rapide. Les tableaux montrent en effet que l'épidémie ne se propage pas selon le sens des cours d'eau, mais au contraire en sens inverse de ceux-ci, avec une tendance marquée à remonter le long des affluents. Pour ce qui est du rôle des pluies, d'autres tableaux de M. Hauser nous le montrent, d'une façon frappante, éminemment variable suivant le moment de l'épidémie où elles ont lieu. C'est ainsi qu'au début de l'épidémie les pluies semblent, en général, en favoriser l'accroissement; tandis que souvent lors du déclin elles paraissent, au contraire, en déterminer l'extinction définitive.

En somme, c'est l'influence de la constitution du sol qui, parmi les conditions favorables au développement, à la propagation et à la durée d'une épidémie cholérique, tiendrait le premier rang; et, à cet égard, il faudrait signaler les terrains soit sablonneux, soit calcaires, en fragments et en couches minces, saturés de substances organiques et chargés de sels sulfatés, comme reposant sur un sol imperméable, particulièrement propres à l'entretien vital et au développement du bacille cholérigène.

Après cela, on comprendra que les règles prophylactiques proposées par l'auteur devaient tendre, par-dessus tout, à agir contre l'élément tellurique, et c'est en réalité, assure-t-il, l'épuration du sol pratiquée par tous les moyens au pouvoir des habitants et des municipalités qui devra s'imposer de la façon la plus formelle à l'hygiéniste.

Quoi que l'on puisse penser des conclusions de cet ouvrage qui, plus d'une fois, vont à l'encontre d'idées assez généralement reçues, on ne saurait méconnaître qu'il s'agit là d'un travail laborieusement et consciencieusement poursuivi, très soigné, rempli de documents précieux et qui devra nécessairement être consulté par tous les médecins qui auront à s'occuper de l'étiologie et du mode de propagation du choléra.

Votre commission attribue à l'auteur de ce travail une récompense de *trois mille francs*.

Les conclusions de ce rapport sont adoptées.

Prix généraux.

PRIX MONTYON (ARTS INSALUBRES).

(Commissaires : MM. Peligot, Fremy, Larrey; Schlœsing et Bouchard, rapporteurs).

Rapport sur l'éolipyle du docteur Paquelin; par M. Bouchard.

Notre confrère M. Mascart vous a présenté récemment et a décrit dans les *Comptes rendus* du 12 mars 1888 un nouvel éolipyle réalisé par M. le docteur Paquelin, auquel nous devons déjà le thermocautère, qui a conquis une place si importante dans la pratique des opérations chirurgicales et que l'Académie a récompensé d'un de ses prix de la fondation Montyon (médecine et chirurgie).

Le nouvel appareil est à l'usage de tous les ouvriers qui emploient le fer à souder ou le chalumeau, et particulièrement des gaziers, plombiers, etc.

L'éolipyle du docteur Paquelin est alimenté à l'essence minérale; il fonctionne automatiquement, s'active par sa propre chaleur; il travaille dans toutes les positions sous une faible pression, avec un débit régulier. Il s'éteint de lui-même en cas d'obstruction du tube brûleur. Il est, pour ces diverses raisons, exempt de tout danger d'explosion ou de projection de liquide enflammé. Il entre vivement en action et fournit sans interruption un travail continu de plus d'une demi-heure avec une dépense minime.

L'auteur a triomphé avec ingéniosité, élégance et simplicité de toutes les difficultés que présente la construction d'un instrument de ce genre; aussi, en raison de ces nombreux avantages, l'emploi de cet appareil s'est-il rapidement vulgarisé.

La commission propose à l'Académie d'accorder à M. le docteur Paquelin, à titre de récompense et d'encouragement, une somme de *quinze cents francs*.

Rapport sur la lampe de sûreté de M. Fumat; par M. Schlœsing.

On sait que les lampes de sûreté des mineurs doivent remplir plusieurs conditions qu'il est difficile de concilier. Ainsi, elles doivent rester allumées quand on les agite ou quand on les incline; un mélange grisouteux au repos ou en mouvement ne doit pas s'enflammer à leur contact; lorsque le mélange grisouteux pénètre dans la lampe et y fait explosion, la flamme ne doit pas se propager au dehors; si ce mélange, modérément inflammable, brûle d'une manière continue autour de la mèche, les toiles métalliques ne doivent pas rougir.

On a imaginé un grand nombre de dispositions qui réalisent à des degrés divers ces conditions. Le modèle de lampe présenté par M. Fumat, ingénieur en chef de l'exploitation des mines de la Grand'Combe, se distingue de tous les autres par le mode d'introduction de l'air nécessaire à la combustion. Au lieu de pénétrer au-dessus du cylindre de verre, l'air entre en dessous, par une étroite galerie circulaire séparée de l'extérieur par des toiles métalliques. L'air frais et les gaz brûlés suivent donc dans cette lampe leur marche normale; il en résulte que l'huile brûle bien et que la flamme est relativement très éclairante.

Mais, par suite de ce mode d'introduction de l'air, la lampe ne s'éteint pas ou du moins peut ne pas s'éteindre dans un mélange grisouteux, inconvénient qui balance partiellement l'avantage qui vient d'être signalé; toutefois, elle résiste fort bien aux épreuves en usage; MM. Mallard et Le Chatelier l'ont exposée dans des mélanges grisouteux animés d'une vitesse de $4^{m},5$; ils l'ont placée au repos dans des mélanges combustibles d'air et de vapeurs d'alcool, d'éther et d'essence de pétrole; en aucun cas, la lampe n'a propagé l'inflammation au dehors. La persistance de la flamme ne paraît donc pas compromettre la sûreté de l'appareil, ni faire obstacle à son emploi dans les mines grisouteuses.

Au reste, cette opinion est sanctionnée par la pratique : la lampe de M. Fumat est exclusivement employée dans les mines de la Grand'Combe et dans d'autres exploitations de même sorte.

En conséquence, la commission des arts insalubres est d'avis d'accorder à M. Fumat, pour sa lampe de sûreté, une somme de *quinze cents francs* à titre d'encouragement.

Les conclusions des rapports qui précèdent sont successivement adoptées.

Séance du 31 décembre. — M. le ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse l'ampliation du décret par lequel le président de la République approuve l'élection de M. Schutzenberger, dans la section de chimie, en remplacement de feu M. H. Debray.

Sur l'invitation de M. le président, M. Schutzenberger prend place parmi ses confrères.

— M. Fay, présente à l'Académie, au nom du bureau des longitudes « l'Annuaire pour l'an 1889, publié par le bureau des longitudes. » (Voir aux publications.)

— M. J. Joffroy soumet au jugement de l'Académie un mémoire « Sur la formation des gammes et sur l'origine de la gamme de Pythagore ».

— M. Ant. Maisonneuve adresse la description et le dessin d'un système de « piles électriques à vapeur ».

— M. P. Gibier adresse, de Jacksonville (États-Unis), une note relative à l'emploi du bichlorure de mercure dans le traitement de la fièvre jaune ou du choléra.

Rien de plus au *Compte rendu.*

— M. Th. Rétault soumet au jugement de l'Académie un mémoire sur le « vaccin phylloxérique ».

Rien de plus au *Compte rendu.*

— M. LE MINISTRE DE LA GUERRE informe l'Académie qu'il a désigné MM. *Halphen* et *Cornu* pour faire partie du Conseil de perfectionnement de l'École polytechnique, pendant l'année scolaire 1888-1889, au titre de membres de l'Académie des sciences.

— MM. A. BANABÉ, É. BARBIER, BÉRANGER-FÉRAUD, J. BOSSERT, G. CARLET, ED. COLLIGNON, V. FAYOD, FRANÇOIS-FRANCK, FUMAT, A. HAUSER, ALB. HÉNOCLE, W. HUGGINS, G. KOENIGS, L. MAQUENNE, PATELIN, G. SIMARD, E. VIDAL, adressent des remerciements à l'Académie, pour les distinctions accordées à leurs travaux dans la dernière séance publique.

— Hauteur moyenne des continents et profondeur moyenne des mers, comme fonction de la latitude géographique. Note de M. le général ALEXIS DE TILLO.

— Étoiles filantes de la période du 9-11 août 1888, observées en Italie. Note du P. F. DENZA, présentée par M. Mascart.

« J'ai achevé la discussion et le calcul des observations faites dans les stations italiennes sur la pluie météorique des Perséides, et j'en donne ici un résumé.

« Pour rendre les résultats en quelque manière comparables entre eux, je donnerai une table des résultats obtenus dans chaque station, pendant les nuits des 9, 10 et 11 août, qui sont les plus importantes de la période des Perséides, par un seul observateur dans l'espace d'une heure.

« Dans son ensemble, la pluie des étoiles filantes a été assez abondante, comparativement à celles des années précédentes.

« La splendeur et la beauté des météores furent plus ou moins remarquables, selon les lieux d'observation, ainsi qu'il arrive presque toujours. Le radiant principal de la période ne fut que très peu différent de l'ordinaire, auprès de η de Persée; la moyenne des diverses trajectoires dans plusieurs sations donne pour sa position :

$$\alpha = 43^\circ, \qquad \delta = +56^\circ.$$

« Comme à l'ordinaire, outre ce radiant principal, on en observa plusieurs autres, surtout dans le Cygne, dans Andromède, dans le Dragon, près de l'étoile polaire, et ailleurs.

« Les plus importants sont les suivants :

1°	$\alpha = 296^\circ$,	$\delta = +53^\circ$ près de χ du Cygne;
2°	$\alpha = 292^\circ$,	$\delta = +68^\circ$ près de δ du Dragon;
3°	$\alpha = 3^\circ$,	$\delta = +30^\circ$ près de α d'Andromède;
4°	$\alpha = 15^\circ$,	$\delta = +89^\circ$ près de la Polaire.

« Plusieurs bolides ont été observés dans nos stations. »

— Volumes des vapeurs saturées. Note de M. CH. ANTOINE.

— Propagation du courant sur une ligne télégraphique. Note de M. VASCHY, présentée par M. A. Cornu.

— Action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate de zinc en solution neutre ou acide. Note de M. H. BAUBIGNY, présentée par M. Troost.

— Sur la préparation et les propriétés de l'orthose ferrique. Note de MM. P. HAUTEFEUILLE et A. PERREY, présentée par M. Troost.

— Reproduction artificielle du fer chromé. Note de M. Stanislas MEUNIER.

Après avoir rappelé les travaux de Vauquelin, d'Ebelmen, de Gerber et les tentatives qu'il avait faites lui-même pour la reproduction de la chromite, l'auteur ajoute :

« On obtient un succès complet en combinant le sesquioxyde de chrome, obtenu par la réduction du bichromate de potasse, avec le protoxyde de fer tiré du carbonate : il faut, pour que le mélange des deux sels réagisse dans le sens voulu, faire intervenir un élément réducteur; le meilleur de ceux que j'ai essayés, charbon, soufre, etc., est la limaille de fer.

« On chauffe dans un creuset de terre et très fortement, dans un bon feu de coke

entretenu pendant plusieurs heures, un mélange intime composé de 148 grammes de bichromate de potasse, 58 grammes de carbonate de fer et 56 grammes de limaille de fer. La réaction suivante s'établit :



$$KO,2CrO^3 + FeO,CO^2 + 2Fe = FeO,Cr^2O^3 + KO,CO^2 + Fe^2O^3;$$

on retire du creuset une masse noire qui donne par l'eau chaude une lessive très alcaline et où les acides très concentrés dissolvent du peroxyde de fer, en laissant un résidu noir et non magnétique.

« Il est vrai que cette masse est sensiblement amorphe ; mais, pour obtenir à l'état cristallisé les produits de l'expérience, il suffit, conformément aux faits sur lesquels M. Fremy a récemment insisté, de brasquer le creuset avec une très petite quantité de cryolithe finement pulvérisé et de recouvrir le mélange d'une mince couche de la même substance. Alors, le culot, entièrement cristallin, montre des zones bien distinctes, dont la plus visible est remplie de grandes lamelles brillantes d'oligiste spéculaire ; ailleurs, la masse, finement grenue et d'un gris d'acier, se montre à la loupe et au microscope presque entièrement composée de petits octaèdres réguliers, passant parfois au cubo-octaèdre et même au cube, et où l'analyse retrouve tous les éléments du fer chromé. J'ai dès maintenant préparé de grandes quantités de ce composé ; quand on chauffe très fort une partie du produit devient compact et les cristaux forment des géodes dans les cavités et des druses à l'extérieur du culot.

« En résumé, les prévisions de la théorie sont pleinement confirmées ; il y a cependant à mentionner, comme non prévue, la production d'une quantité très faible d'un chromate de fer et peut-être de chromate double de fer et de potasse dont la solution aqueuse étendue est d'un vert émeraude, brunissant à l'air, par oxydation, au bout de peu de temps. Des lamelles vertes de sesquioxyde de chrome se montrent aussi à la surface du culot, mais en proportion négligeable.

« Dans quelques essais, j'ai remplacé le carbonate de fer précipité par la sidérose finement pulvérisée : le résultat n'a pas été sensiblement modifié.

— Études chimiques des sols de l'Algérie. Note de M. A. Ladureau, présentée par M. P.-P. Dehérain.

« A la suite de plusieurs voyages que j'ai accomplis en Algérie et d'études dont j'ai été chargé par divers colons sur la composition de leurs terres, j'ai reconnu qu'il fallait attribuer au manque de phosphate, dans la majeure partie des sols de cette colonie, l'infériorité des rendements en céréales qu'on y obtient, et probablement aussi l'état misérable de ses races animales, bovine, ovine, caprine, asine, etc.

« J'ai donc entrepris d'analyser toutes les terres dont M. Tirman, gouverneur de l'Algérie, voulut bien faire prélever les échantillons nécessaires, sur ma demande. Ce sont les résultats de ce travail que j'ai l'honneur de communiquer à l'Académie.

« Les terres ont été prises dans les trois départements de notre colonie par les soins des services des mines et des ponts et chaussées. Quelques comices agricoles m'ont, en outre, adressé des échantillons prélevés par leurs membres.

« Voici les richesses en acide phosphorique anhydre trouvées par kilogramme de terre sèche, en employant la méthode classique de la dissolution acide, précipitation à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque, redissolution et pesée sous forme de pyrophosphate de magnésie. Chacune des opérations a été faite en double : les résultats ont toujours parfaitement coïncidé.

Département d'Alger.

Moyenne de la richesse en acide phosphorique des terres du département d'Alger : 0 gr. 76.

Département d'Oran.

Moyenne de la richesse des terres du département d'Oran : 0 gr. 54.

Département de Constantine.

Moyenne de la richesse des terres du département de Constantine : 0 gr. 69.

Moyenne générale de l'Algérie : 0 gr. 68.

« Les terres d'Algérie manquent donc presque toutes de phosphates, et il est à croire que l'emploi des superphosphates ou même des phosphates fossiles finement pulvérisés sera efficace : il n'y a pas à hésiter à en conseiller l'épandage dans tous les sols qui accusent moins de un millième d'acide phosphorique. »

— Préparation et propriété du fluorure de méthyle et du fluorure d'isobutyle. Note de MM. H. Moissan et M. Meslan, présentée par M. Berthelot.

— Nouveau procédé d'essai des alcools, fondé sur l'action des amines sur les aldéhydes. Note de MM. Ch. Girard et X. Rocques, présentée par M. Berthelot.

« Les alcools d'industrie et de consommation ne renferment, en général, que quelques millièmes de substances étrangères. On connaît des procédés qui permettent de constater la présence de l'aldéhyde éthylique et de l'alcool amylique ; mais ces procédés ne permettent pas de les doser. Nous avons déjà montré que la rosaniline bisulfitée, excellent réactif de l'aldéhyde, ne donne que des résultats imparfaits quand on veut en faire une méthode de dosage. Quant aux procédés de dosage de l'alcool amylique, ils présentent l'inconvénient, soit de ne pas être pratiques, soit de donner des indications que la présence de l'aldéhyde fausse complètement.

« C'est particulièrement le cas pour le procédé d'évaluation de l'alcool amylique par la réaction Savalle (coloration brune produite quand on chauffe avec leur volume d'acide sulfurique pur à 66° les solutions alcooliques d'alcool amylique), procédé que nous considérons comme le plus pratique, mais qui devient inexact en présence de l'aldéhyde, celle-ci se colorant en brun intense.

« Dans les essais que nous avons entrepris, nous avons surtout cherché à trouver des méthodes de dosage colorimétriques, qui permissent de doser des traces de corps. Nous avons pensé que le meilleur mode d'analyse des alcools consisterait à engager d'abord l'aldéhyde dans une combinaison colorée et stable. Celle-ci permettrait à la fois de doser l'aldéhyde et de l'éliminer. La combinaison aldéhydique effectuée et séparée, on pourrait aisément, par le procédé Savalle, évaluer la proportion d'alcool amylique. C'est en nous adressant aux amines aromatiques, et notamment à la métaphénylène-diamine, que nous avons obtenu les meilleurs résultats.

« Quand on fait chauffer un mélange d'aldéhyde et de chlorhydrate de métaphénylène-diamine, en solution alcoolique, la liqueur prend une coloration rouge orangé. Si l'on agite, de manière à favoriser l'action de l'air, la coloration augmente, et il se développe une magnifique fluorescence verte. La matière colorante ainsi obtenue ne change pas si on acidule la liqueur par de l'acide acétique, et elle passe au jaune, en perdant sa fluorescence, si l'on ajoute de l'ammoniaque. Cette combinaison est stable ; car, si l'on fait agir, sur de l'alcool renfermant 2/1000 d'aldéhyde, du chlorhydrate de métaphénylène-diamine (2 molécules de chlorhydrate pour 1 molécule d'aldéhyde), le produit de la réaction ne sent plus l'aldéhyde, et, par distillation, on n'obtient que des traces de ce corps (coloration très faible et ne se produisant qu'au bout d'un certain temps avec la rosaniline bisulfitée, et à peine 1/4 de degré Savalle).

« En présence de ces résultats, nous avons pensé que le chlorhydrate de métaphénylène-diamine pourrait nous servir à analyser les alcools, puisqu'on obtenait, d'une part, une combinaison aldéhydique colorée, pouvant servir à doser colorimétriquement l'aldéhyde, et, d'autre part, une solution alcoolique débarrassée d'aldéhyde, dans laquelle on pourrait évaluer l'alcool amylique par le procédé Savalle. En appliquant le procédé suivant, nous avons pu doser avec une assez grande approximation la quantité d'alcool amylique contenue dans des mélanges que nous avions préparés synthétiquement.

« On fait dissoudre, dans 200 centimètres cubes d'alcool à 50°, 3 grammes de chlorhydrate de métaphénylènediamine; on fait bouillir une demi-heure au réfrigérant ascendant. Le liquide prend une teinte jaune clair. On laisse refroidir pendant une demi-heure, et, vers la fin du refroidissement, on agite un peu. La couleur du liquide fonce de plus en plus, s'il y a de l'aldéhyde, et prend une belle fluorescence verte. On distille assez rapidement et l'on recueille 125 centimètres cubes d'alcool distillé, qui marque 75°. On fait sur cet alcool l'essai Savalle, et l'on compare les teintes obtenues avec celles que donnent des solutions types d'alcool amylique pur dans de l'alcool à 75°.

« Nous nous sommes assurés, par des essais préliminaires, que, lorsque l'alcool amylique existe en petite quantité ($\frac{1}{1000}$ à $\frac{10}{1000}$), il distille en totalité dans les 125 centimètres cubes.

« Voici les résultats qne nous avons obtenus en appliquant le procédé ci-dessus :

	Degré Savalle.
Alcool à 50° pur	0°
— + $\frac{2}{1000}$ d'aldéhyde ... env.	$\frac{1}{4}$
— + $\frac{1}{1000}$ d'alcool amylique	3° $\frac{1}{4}$
— + $\frac{2}{1000}$ d'aldéhyde + $\frac{1}{1000}$ d'alcool amylique	3° $\frac{3}{4}$
— + $\frac{2}{1000}$ d'alcool amylique	7° $\frac{1}{4}$
— + $\frac{2}{1000}$ d'aldéhyde + $\frac{2}{1000}$ d'alcool amylique	7° $\frac{1}{2}$

« Nos essais ne sont pas complètement terminés; car nous devons non seulement tenir compte de l'aldéhyde éthylique et de l'alcool amylique, mais encore du furfurol, des éthers, des autres alcools, etc. Nous indiquerons très prochainement la méthode pratique d'analyse des alcools, ainsi que les résultats que nous avons obtenus par l'action de divers aldéhydes sur plusieurs amines. »

— Combinaison du glycol-alcoolate de soude avec le glycol. Note de M. de Forgrand, présentée par M. Berthelot.

— Sur la matière cristallisée active, extraite des semences du *Strophantus* glabre du Gabon. Note de M. Arnaud, présentée par M. Friedel.

— Étude des chaleurs de combustion des terpilénols de l'hydrate de terpine anhydre. Note de W. Longuinine, présentée par M. Berthelot.

— Contribution à l'étude de la résistance de l'organisme aux microbes pathogènes, notamment des rapports de la nécrobiose avec les effets de certains microbes. Note de M. S. Arloing, présentée par M. Chauveau. — Conclusion après expériences.

« Cette communication, dit l'auteur, démontre : 1° que pour certains microbes les effets dépendent de l'état des tissus qu'ils rencontrent; 2° que l'on est exposé à déclarer inoffensifs des microbes que l'on ne sait pas placer dans les conditions requises pour qu'ils produisent leur action pathogène; 3° que l'on ne saurait être trop prudent, lorsqu'on doit se prononcer sur les propriétés d'un microbe donné. »

— Expériences biologiques et thérapeutiques sur le choléra. Note de M. W. Loewenthal. J'ai l'honneur de soumettre à l'Académie le résumé d'une série d'expériences, commencées au mois de mai dernier, relatives aux conditions de vie du bacille du choléra.

« J'ai cherché d'abord à rendre au bacille du choléra, par un procédé de laboratoire, la propriété toxigène qu'il possède à l'état frais, et qui est perdue lorsqu'il a été cultivé longtemps sur les terrains nutritifs artificiels, en usage dans les laboratoires. En effet, la culture pure de ces bacilles dans du bouillon peptonisé est, après stérilisation ultérieure, absolument inoffensive pour les souris blanches, sur lesquelles je l'ai expérimentée: elle ne contient aucune ptomaïne toxique produite par les bacilles, bien qu'elle donne avec l'acide chlorhydrique la réaction caractéristique (le rouge du choléra).

« Après avoir essayé sans résultat comme terrains nourriciers, en dehors du bouillon, de la gélatine et de l'agar agar, le lait et des pâtes de différente composition, j'ai fini par constater que c'est le *suc pancréatique* qui, en présence des matières albuminoïdes et peptonisées, détermine l'action toxigène du bacille. Toutes les autres substances réunies ensemble, à l'exception du pancréas, assurent bien le développement du

bacille comme le font le bouillon ou l'agar agar, mais aucune matière toxique n'est produite.

« Cette action du suc pancréatique nous explique le tableau clinique du choléra chez l'homme. Les bacilles ingérés, ayant pu franchir l'estomac et arriver dans l'intestin, y produisent avec l'aide du suc pancréatique la même matière toxique que dans ma pâte, qui n'est qu'une imitation grossière du contenu duodénal; cette matière toxique sera résorbée : le rétablissement ou la mort des malades seront en rapport avec la quantité du poison résorbé et avec la résistance de l'organisme. Le fait expérimental cadre parfaitement avec le fait anatomo-pathologique, à savoir que les bacilles du choléra restent toujours confinés dans l'intestin; il explique les cas foudroyants du choléra, aussi bien que les expériences de MM. Nicati et Rietsch et celles de M. Koch sur les animaux.

« Ce point une fois déterminé, j'ai dû me dire que, si je parvenais à trouver une substance inoffensive pour l'homme et qui empêcherait le développement du bacille du choléra dans ma pâte pancréatique, nous pourrions dire, avec la plus grande probabilité que des expériences de laboratoire puissent donner, que nous avons atteint dans ce cas l'idéal de la thérapeutique en bactériologie, à savoir de détruire sur place le microorganisme pathogène sans nuire à son hôte; que nous possédons peut-être un remède spécifique, préventif et curatif, contre le choléra chez l'homme.

« J'ai fini par trouver cette substance : c'est le *salicylate de phénol* ou *salol*, découvert en 1886 par M. de Nencki, de Berne. Après avoir essayé sans résultat l'opium et le tannin, je pensai au salol, parce que ce puissant antiseptique *est décomposé dans l'organisme par le suc pancréatique*, c'est-à-dire par le même agent qui rend toxiques les cultures du bacille du choléra dans ma pâte pancréatique. J'avais donc lieu d'espérer que le salol agirait dans le sens voulu. Et c'est ce qui s'est réalisé : le salol, en présence du suc pancréatique frais, tue les bacilles du choléra développés dans une pâte préalablement ensemencée et, d'autre part, il rend stérile la pâte, lorsqu'on la mélange d'abord avec le salol et qu'on l'ensemence après. Pour être absolument sûr de cette action, j'ai ajouté à la pâte salolisée et restée alcaline jusqu'à 3 centimètres cubes d'une culture pure du bacille dans le bouillon; malgré cette infection massive, les pâtes restèrent stériles. Cet effet est absolument certain avec 2 grammes de salol sur 10 grammes de pâte; mais, en diminuant la dose du salol jusqu'à 0 gr. 10, la plupart des cultures restèrent aussi stériles; deux seulement ne le furent pas; *mais elles ne contenaient pas de bacilles-virgules et ne donnèrent pas la réaction à l'acide chlorhydrique.*

« Pour être applicable cliniquement, l'agent délétère pour les bacilles doit être inoffensif pour l'homme. Le salol est, on le sait, inoffensif; au surplus, je viens de l'essayer sur moi-même, qui suis très sensible à l'action de tout médicament. Le 23 décembre, à 10 heures du matin, j'ai pris 5 grammes de salol, et le même soir, à 7 heures, 5 autres grammes. La dose du matin, ingérée à jeun, m'occasionna, une heure plus tard, un peu de vertige qui disparut pendant le déjeuner; les 5 grammes du soir, pris pendant le repas, ne produisirent aucun effet. Les urines devinrent foncées huit heures après ingestion de la première dose et restèrent telles jusqu'au surlendemain soir, quarante-huit heures après ingestion de la seconde et dernière dose.

« En vue des résultats que je viens d'exposer brièvement, je me crois autorisé à proposer l'essai en grand et sur l'homme du remède inoffensif qui détruit le bacille du choléra dans l'éprouvette. Je ne vois, pour le moment, aucune raison qui empêcherait le salol de déployer la même activité dans le contenu intestinal de l'homme qu'il déploie dans le contenu intestinal imité : l'essai en est donc justifié.

« En fait de dosage, je proposerais d'administrer le salol, jusqu'à plus ample information par l'essai clinique, de la manière suivante : comme *prophylactique*, trois fois par jour, pendant les principaux repas, 2 grammes chaque fois; en application *thérapeutique*, une dose initiale de 4 grammes dès l'apparition des premiers symptômes du choléra, et puis 1 gramme toutes les heures. On peut donner jusqu'à 20 grammes de salol par jour. »

— Atténuation du virus tétanique par le passage sur le cobaye. Note de M. P.-B. Bossano, présentée par M. Ranvier.

« Il ressort des expériences de l'auteur, que le bacille tétanique est très répandu dans le sol et que, lorsqu'il vient en contact avec des plaies offrant des conditions de réceptivité spéciales, que des expériences ultérieures pourront seules établir, ces terres peuvent facilement engendrer le tétanos. Nous pensons donc, ajoute l'auteur, comme conclusion pratique de ce qui précède, qu'il serait très utile de procéder immédiatement à la désinfection la plus minutieuse de toutes les plaies, même les plus insignifiantes en apparence, que l'on pourrait supposer souillées par une terre quelconque. »

— De l'existence d'un véritable épiderme cellulaire chez les nématodes, et spécialement les gordiens. Note de M. A. Michel, présentée par M. Ranvier.

— Sur un copépode parasite des sardines. Note de M. L. Joubin, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur un gisement d'ossements fossiles dans l'île de Samos, contemporains de l'âge de Pikermiz. Note de M. Forsyth Major, présentée par M. Albert Gaudry.

— Sur quelques particularités structurales des alcidies et sur l'organogénie des feuilles aciditormes du *sarracenia drummodii croom.* Note de M. Édouard Heckel, présentée par M. Duchartre.

— Sur les relations des bacilles du pin d'Alep avec les tissus vivants. Note de M. Paul Vuillemin, présentée par M. Duchartre.

— M. T.-L. Phipson, un de nos anciens collaborateurs que nous avions connu chez l'abbé Moigno, à propos d'une communication récente de M. *Stan. Meunier*, rappelle qu'il avait abordé lui-même la question de la connexion entre les météorites et les étoiles filantes, dans son ouvrage *Meteors, Aerolites and falling Stars*, imprimé à Londres en 1867. La théorie cométaire elle-même y avait été esquissée, autant que le comportait l'état de la Science.

— M. Ch.-V. Zenger adresse de nouveaux résultats numériques, recueillis en 1886 et 1887, et confirmant les relations qu'il a déjà signalées entre les périodes solaires, les passages des essaims d'étoiles filantes périodiques, et les perturbations magnétiques.

La séance est levée à 4 heures un quart.

Séance du 7 janvier 1889. — L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un vice-président, qui doit être pris, cette année, dans l'une des sections de sciences mathématiques.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 55, M. Hermite obtient 55 suffrages ou l'unanimité; c'est donc lui qui présidera à l'Académie l'année prochaine.

— Conformément au réglement, le président sortant doit faire connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des recueils qu'elle publie, et les changements survenus parmi les membres et les correspondants pendant le cours de l'année.

M. Janssen donne à cet égard les renseignements suivants :

ÉTAT DE L'IMPRESSION DES RECUEILS DE L'ACADÉMIE AU 1er JANVIER 1889.

Volumes publiés.

Comptes rendus des séances de l'Académie. — Le tome 54 (1er semestre 1887) et le tome 55 (2e semetre 1887) ont paru avec leur table; ainsi que le tome 3 de la *Table générale*, comprenant les années 1866 à 1880.

Les numéres de l'année 1888 ont été mis en distribution avec la régularité habituelle.

Mémoires de l'Académie. — Le tome 44 a été mis en distribution au mois d'août dernier. Ce tome renferme : 1° trois mémoires de M. Becquerel sur la température de

l'air à la surface du sol et sous la terre jusqu'à 36 mètres de profondeur (Encore!); 2° un mémoire de M. de Jonquières, intitulé : « Théorie élémentaire, d'après les méthodes de Poinsot, du mouvement de la toupie, etc. »; 3° un mémoire de M. de Saint-Venant: « Sur la résistance des fluides. »

Volumes en cours de publication.

Mémoires de l'Académie. — Le tome 43 est réservé au mémoire de M. Yvon Villarceau sur l'établissement des arches de pont. 35 feuilles sont tirées : 17 pour le texte et 18 pour les tables. L'impression est momentanément suspendue.

Mémoires présentés par divers savants. — Le tome 30 renferme un mémoire de M. Souillard, intitulé : « Théorie analytique des mouvements des satellites de Jupiter », qui forme 25 feuilles tirées; un mémoire de MM. Guyon et Simart, portant pour titre: « Développements de géométrie du navire avec applications aux calculs de stabilité des navires ». Il forme 9 feuilles tirées.

Vient ensuite un mémoire intitulé : « Mission d'Andalousie. Études relatives au tremblement de terre du 25 décembre 1884, et à la constitution géologique du sol ébranlé par les secousses. »

Ce mémoire, publié, sous la direction de M. Fouqué, par MM. Michel Lévy, Marcel Bertrand, Barrois, Offret, Kilian, Bergeron et Bréon, forme actuellement 82 feuilles tirées.

La composition du tome 30 est terminée.

L'Académie reprend la suite de ses travaux.

— Sur le principe de Huygens et sur la théorie de l'arc-en-ciel. Note de M. Mascart.

— Sur les séries de M. Lindstedt. Note de M. H. Poincaré.

— Sur les réactions entre l'acide chromique et l'eau oxygénée, par M. Berthelot.

« Les réactions singulières de l'eau oxygénée, si longtemps regardées comme le type mystérieux des actions de présence, peuvent être interprétées aujourd'hui par la thermochimie, en raison de l'excès d'énergie emmagasinée dans cette combinaison, corps endothermique et dès lors éminemment plastique et apte à former toute une série de composés suroxydés, de moins en moins stables, et qui se détruisent spontanément, après avoir pris naissance dans les premiers moments du contact de l'eau oxygénée avec les acides et les oxydes métalliques: de là ce paradoxe apparent d'un composé oxydant qui détermine des actions réductrices, paradoxe qui s'explique par le caractère exothermique des métamorphoses successives, je veux dire aussi bien des décompositions que des combinaisons qui les ont précédées. Bref, les états intermédiaires du système et sa transformation totale répondent à des dégagements de chaleur toujours croissants, conformément au principe du travail maximum. C'est là ce que j'ai établi par l'étude chimique et thermique des réactions de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent, sur les alcalis, sur l'éther, sur l'acide sulfurique, sur l'acide permanganique, etc. (1).

« La réaction de l'eau oxygénée sur l'acide chromique n'échappe pas à cette loi. En effet, elle donne lieu tout d'abord à un composé bleu instable, découvert par Barreswil, et désigné sous le nom d'*acide perchromique*. On peut l'isoler au moyen de l'éther, et M. Moissan a reconnu par l'analyse que le corps séparé par ce dissolvant répond aux rapports $CrO^3 + HO^2$: ce serait une combinaison d'acide chromique et d'eau oxygénée. Cependant, il me paraît plus vraisemblable d'admettre que ce corps est en réalité une combinaison d'acide perchromique véritable avec l'eau oxygénée : $Cr^2O^7,HO + HO^2$. Le rapport entre l'oxygène disponible et le chrome est le même d'après cette formule; la couleur propre du composé rappelle l'acide permanganique et elle subsiste même en solution aqueuse très étendue, contrairement à ce qui arrive pour les combinaisons connues de l'eau oxygénée avec d'autres acides ou alcalis; des analogies frappantes,

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. 21, p. 146 (1881) et t. 27, p. 229 (1882).

tirées des acides permanganique et persulfurique, tendent également à faire attribuer à l'acide perchromique une existence parallèle et une formule pareille.

« Cette question a pris un nouvel intérêt depuis la découverte récente, par M. Ad. Carnot (1), d'une ingénieuse méthode de dosage de l'acide chromique par l'eau oxygénée, et réciproquement, avec réduction simultanée des deux composés. L'analogie de la réaction avec celle de l'acide permanganique m'a engagé à répéter ces expériences; leur comparaison donne lieu à une discussion qui n'est pas sans intérêt.

« En effet, la dose d'oxygène dégagée au moyen de l'acide permanganique (2) est la même : soit que l'on fasse agir l'acide ajouté peu à peu, sur l'eau oxygénée en excès; soit que l'on fasse agir l'eau oxygénée, ajoutée peu à peu, sur l'acide permanganique en excès. Chacun des deux corps antagonistes dégage dans la réaction exactement le même poids d'oxygène : ce qui permet d'opérer les deux dosages suivant des proportions exactement réciproques, et ce qui implique la formation d'un composé intermédiaire. En fait, la réaction est précédée par la formation d'un tel composé, incolore et stable à très basse température. La décoloration de la liqueur indiquant l'existence d'un sel de protoxyde de manganèse, le composé intermédiaire paraît devoir être regardé comme du trioxyde d'hydrogène, HO^3 (ou H^2O^3 en atomes), résultant de l'oxydation du bioxyde par l'acide permanganique. Mais, dès que la température s'élève, il se détruit en dégageant à l'état libre l'oxygène excédant sur l'eau et le sel de protoxyde de manganèse; c'est ce même oxygène que l'on observe tout d'abord, en opérant la réaction à la température ordinaire. »

— Sur une machine hydraulique à tube oscillant, exécutée en Angleterre. Note de M. Anatole de Caligny.

— Observations faites au sommet du mont Ventoux, sur l'intensité calorifique de la radiation solaire. Note de MM. A. Crova et Houdaille.

— Ethers butyliques mixtes et proprement dits. Note de M. E. Reboul.

— Sur le livre nouveau de M. Hirn, intitulé : « Constitution de l'espace céleste. » Note de M. Faye.

— Sur la détermination des forces élastiques et de leurs lignes d'influences dans les poutres assujetties à des liaisons surabondantes. Mémoire de M. Bertrand de Pontviolant, présenté par M. Maurice Lévy.

— M. le secrétaire perpétuel donne communication d'une note qui lui est transmise par l'Académie royale des sciences de Turin, concernant le concours du *septième prix Bressa*.

Ce concours aura pour but de récompenser le savant ou l'inventeur, *à quelque nation qu'il appartienne*, lequel, durant la période quadriennale 1887-90, « au jugement de l'Académie des sciences de Turin, aura fait la découverte la plus éclatante et la plus utile, ou qui aura produit l'ouvrage le plus célèbre en fait de sciences physiques et expérimentales, histoire naturelle, mathématiques pures et appliquées, chimie, physiologie et pathologie, sans exclure la géologie, l'histoire, la géographie et la statistique.

Ce concours sera clos le 31 décembre 1890.

La somme destinée à ce prix sera de 12,000 (douze mille) francs.

Aucun des membres nationaux résidents ou non résidents de l'Académie des sciences de Turin ne pourra concourir à ce prix.

— M. l'inspecteur général de la navigation adresse les états des crues et diminutions de la Seine, observées chaque jour au pont Royal et au pont de la Tournelle pendant l'année 1888.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 107, p. 948 et 997, et *Moniteur scientifique*, janvier, p. 120, et février, p. 198.

(2) En présence d'un excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique, destiné à changer en sel le protoxyde de manganèse qui prend naissance.

— Sur les perturbations de la planète 46, Hestia, d'après la théorie de M. Gylden. Note de M. Brendel, présentée par M. Tisserand.

— Sur un procédé permettant de mettre en évidence la mutation diurne et d'en déterminer les constantes. Extrait d'une lettre de M. Folie à M. Faye.

— Sur la stabilité du sol de la France. Note de M. le général Alexis de Tillo, présentée par M. Bouquet de la Grye.

— Sur la valeur absolue des éléments magnétiques au 1er janvier 1889. Note de M. Th. Moureaux, présentée par M. Mascart.

— Contribution à l'étude des ptomaïnes. Note de M. Oechsner de Coninck, présentée par M. Berthelot.

— Sur le dosage de l'azote organique par la méthode de Kjedahl. Note de M. L'Hote, transmise par M. Peligot.

« Dans ces derniers temps, on a proposé de substituer au dosage de l'azote par la chaux sodée une nouvelle méthode, dite de Kjeldahl, comme étant plus expéditive et offrant plus d'exactitude.

« Il n'est pas nécessaire d'insister sur la précision du procédé à la chaux sodée. Les analystes savent que les résultats obtenus sont irréprochables, si l'on a soin de ne pas chauffer à une température trop élevée, pour éviter la dissociation de l'ammoniaque; de plus, la chaux sodée exempte de nitrates doit être mélangée intimement à l'état de poudre fine avec la matière. Dans ces conditions, la combustion de la matière azotée est complète et tout l'azote organique est dégagé à l'état d'ammoniaque. Prétendre que le procédé à la chaux sodée est entaché d'erreur, c'est mettre en doute l'exactitude de travaux dus à des maîtres de la science agricole.

« La méthode de Kjeldahl, préconisée à l'origine pour analyser des matières premières riches en azote (sang, tourteaux, corne, etc.), a été étendue à l'analyse des végétaux alimentaires et de la terre végétale.

« Cette méthode consiste à transformer l'azote organique en azote ammoniacal au moyen de l'acide sulfurique, du mercure, de l'oxyde de mercure ou du sulfate de cuivre anhydre. Le produit distillé avec de la soude caustique donne de l'ammoniaque, qui est reçue dans un acide titré et dosée alcalimétriquement.

« Dans les recherches que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, j'ai suivi rigoureusement la méthode telle qu'elle a été publiée (1).

« L'attaque par l'acide sulfurique est considérée comme terminée lorsque le liquide du ballon est devenu tout à fait limpide et clair; ce liquide est toujours coloré quelle que soit la durée de l'opération. Pour déplacer l'ammoniaque de la liqueur acide, on la mélange avec des solutions de soude caustique et de sulfure de sodium. Cette opération provoque un échauffement considérable qui pourrait amener une déperdition d'ammoniaque : aussi ai-je employé pour la distillation l'appareil de M. Boussingault (dosage de l'ammoniaque dans les eaux), qui permet d'effectuer le mélange de la liqueur acide et de l'alcali sans perte d'azote ammoniacal.

« J'ai appliqué cette méthode au dosage de l'azote dans des matières diverses, en opérant parallèlement avec la chaux sodée.

« Avant de procéder à un dosage, des expériences à blanc ont été effectuées sur l'acide sulfurique, la soude et le sulfure de sodium. L'acide sulfurique seul a apporté de l'ammoniaque.

« On a opéré sur 20 centimètres cubes d'acide sulfurique (proportion employée pour l'attaque de la matière azotée) :

---

(1) *Annales de l'Institut agronomique*, p. 53, 1887; *Encyclopédie chimique*, t. 4; *Analyse chimique*, p. 48.

	Azote ammoniacal.
Acide sulfurique monohydraté ordinaire (K)	0.00013
— — (I)	0.00012
— pur et bouilli (B)	0.0012

« Il est nécessaire de tenir compte de la quantité d'azote apportée par le réactif, s'il s'agit surtout de la recherche de faibles quantités d'azote, comme dans la terre végétale.

« I. — *Matières riches en azote : caséine, sang, corne.* — Les premiers essais ont porté sur de la caséine préparée par la méthode de Dumas et Cahours (1), séchée à la température ordinaire sur de l'acide sulfurique et analysée par la méthode de Dumas. Dans ce cas, l'écart entre la nouvelle méthode et les anciennes est considérable.

« Voici les chiffres trouvés, en azote pour 100, de matière normale :

	Procédé de Dumas.	Procédé à la chaux sodée.	Procédé de Kjeldahl.
Caséine	13.38 (2)	13.32	9.24-9.56 (3)
Sang desséché	—	11.83	11.47
Corne en poudre	—	13.66	13.46

II. — *Blé réduit en poudre fine au moulin.*

	Procédé à la chaux sodée.	Procédé de Kjeldahl.
Blé Schireff	2.22	1.84
Blé Roseau	2.38	2.05

« III. — *Terre végétale.* — La terre végétale ne renfermant que quelques millièmes ou dix-millièmes d'azote, il est nécessaire d'éviter toutes les manipulations qui pourraient entraîner des pertes.

« MM. Aubin et Alla ont avancé que la méthode de Kjeldahl donnait des résultats supérieurs à ceux que l'on obtient par l'attaque au moyen de la chaux sodée (4), et ils ajoutent :

« En cela, elle montre l'infériorité de l'ancien procédé qui ne permet pas une désagrégation et une transformation complète de la matière azotée en produits ammoniacaux, parce que le contact intime de la matière à brûler et du comburant ne peut être réalisé complètement dans le procédé de MM. Will et Warentrapp.

« Ces chimistes attaquent 10 grammes de terre fine par l'acide sulfurique. Le contenu du ballon, reçu dans un verre et délayé dans un volume d'eau convenable, donne une liqueur acide et un dépôt siliceux insoluble qui est lavé sur un filtre. Les liqueurs acides réunies, additionnées des réactifs convenables, sont soumises à la distillation.

« J'ai dosé parallèlement l'azote par la chaux sodée en opérant sur 10 grammes de terre fine telle quelle et lavée suivant les indications de M. Berthelot :

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. 6, p. 412.

(2) En faisant abstraction des cendres et de l'eau dosée à 140° dans le vide, on trouve azote pour 100 : 16.08.

(3) En remplaçant le mercure par le sulfate de cuivre, on a dosé 4.88 d'azote.

(4) *Encyclopédie chimique*, t. 4; *Analyse chimique*, p. 164.

Azote dans 100 *grammes de terre.*

	Procédé à la chaux sodée.	Procédé de Kjeldahl.
Terre de Saint-Pierre (Oise) normale	0.0870	0.0730
— — lavée	0.0860	
Terre de Sèvres, potager, normale	0.3720	0.3180
— — lavée	0.3690	

« Ces recherches démontrent que, contrairement à ce qui a été publié, les chiffres fournis par la méthode de Kjeldahl sont notablement inférieurs à ceux donnés par la chaux sodée. En un mot, tout l'azote organique ne se retrouve pas dans la liqueur sulfurique à l'état d'azote ammoniacal.

« Il y a deux causes d'erreur à signaler : 1° une légère perte d'ammoniaque due à la volatilisation de sulfate d'ammoniaque pendant l'attaque ; 2° la destruction incomplète de la matière organique quelle que soit la durée de l'opération.

« Si le ballon dans lequel s'effectue l'attaque de la matière azotée est en relation avec un petit réfrigérant dont l'extrémité plonge dans l'eau distillée, on constate que le liquide acide condensé, chauffé avec de la potasse, dégage de l'ammoniaque qui peut être décelée avec le réactif de Nessler. De plus, le liquide limpide et coloré du ballon, mis en présence de lames de cuivre pour précipiter le mercure, donne une solution qui, après déplacement de l'ammoniaque totale par la magnésie, fournit de l'azote avec la chaux sodée. »

— Des légumineuses fourragères en terrains acides. Note de M. Paul de Mondésir, présentée par M. Schloesing.

« D'après une opinion très répandue, les légumineuses fourragères exigeraient dans le sol une proportion importante de chaux ; le chiffre indiqué d'ordinaire est 2 ou 3 pour 100. Je crois qu'il serait plus vrai de dire que le calcaire est favorable à ces plantes, sans leur être nécessaire.

« Dans mon mémoire sur le dosage rapide du carbonate de chaux, je concluais, de mes premières expériences, que beaucoup de sols pouvaient donner de bonnes récoltes de trèfle avec des proportions de calcaire douteuses à l'analyse, c'est-à-dire des cent-millièmes, et peut être même quand ils avaient une acidité notable. Aujourd'hui, je puis citer un grand nombre de prairies et d'herbages du nord du département de la Manche, dont le sol est très acide et où néanmoins la lupuline, les trèfles blanc et violet et d'autres légumineuses se maintiennent, prêtes à prendre un grand développement dès qu'on leur fournit non pas du calcaire, mais des phosphates.

« On peut se demander si une grande partie de l'effet des phosphates n'est pas due à ce qu'ils corrigent l'acidité de la terre et y apportent de la chaux. Mais les superphosphates qui, on le sait, sont eux-mêmes acides, agissent plus vite et avec plus d'énergie que le phosphate des Ardennes. D'ailleurs, lorsqu'un sol a une acidité moyenne, 3/1000 par exemple, il faudrait au moins 6,000 kilogrammes de carbonate de chaux pour neutraliser 1 hectare, tandis que les 1,000 kilogrammes de phosphate qu'on y met n'apportent pas la vingtième partie de cette quantité soit en carbonate de chaux, soit par l'excédent de chaux combiné à l'acide phosphorique.

« Quant à la chaux, la couche superficielle, sur 15 centimètres à 20 centimètres d'épaisseur, en renferme déjà au moins 3,000 à 4,000 kilogrammes ; le phosphate n'augmente donc la dose que dans une faible proportion.

« Je n'ai pas d'exemple de luzerne prospérant dans un terrain acide ; mais, au milieu d'une luzernière âgée de quatre ans, en bon état, j'ai prélevé un plant avec sa racine maîtresse, grosse comme le doigt, descendant jusqu'au schiste, à 60 centimètres de profondeur.

« Il est généralement admis qu'une luzerne de quatre ans ne se nourrit plus guère que dans les couches profondes. Or la terre autour de la racine contenait, il est vrai,

6/1000 de calcaire jusqu'à la profondeur des labours, environ 20 centimètres; mais, de 20 centimètres à 60 centimètres où était le chevelu, il n'y avait guère plus d'un demi-millième de carbonate de chaux.

« Je le répète comme conclusion, rien n'est plus loin de ma pensée que de mettre en doute l'heureuse influence du calcaire sur les légumineuses fourragères; mais les exemples qui précèdent montrent que, si ces plantes trouvent dans le sol des phosphates et de la potasse, elles peuvent pour la chaux se contenter de celle qui est combinée avec les matières humiques, lors même que ces matières sont bien loin d'en être saturées. »

— Expériences relatives à l'action de divers phosphates sur la culture des céréales. Note de M. J. Raulin, présentée par M. Pasteur.

« Au mois d'août 1887, j'ai présenté à l'Académie, les résultats d'expériences comparatives, faites à la station agronomique du Rhône, dans un terrain assez riche en humus et en calcaire, sur l'action de divers phosphates sur la culture du blé : il résultait de ces expériences que, à la dose de 50 kilogrammes d'acide phosphorique par hectare, les phosphates fossiles, coprolithes, phosphorites, et les scories phosphoreuses sont beaucoup moins actifs que les phosphates industriels à acide phosphorique soluble, tels que les superphosphates et les phosphates précipités.

« On a répété ces expériences en 1887 sur le maïs, en 1888 sur le blé, sur un même terrain, par la méthode compensatrice exposée dans la note du mois d'août 1887, destinée à corriger les erreurs provenant du défaut d'homogénéité du sol; mais, au lieu d'employer 50 kilogrammes à l'hectare d'acide phosphorique, on a employé, la première année seulement, 200 kilogrammes d'acide phosphorique des phosphates insolubles, pendant que les phosphates solubles étaient appliqués à la dose de 40 kilogrammes d'acide phosphorique seulement. Voici les résultats obtenus :

« Le blé, semé sur une sole qui a reçu deux fois des engrais phosphatés, une fois à la dose quintuple de la dose normale pour les phosphates insolubles des essais n[os] 2, 4 et 6, a partout donné des excédents de récolte assez comparables les uns aux autres. Le maïs a également donné des excédents de récolte, même pour le n° 3 qui n'a reçu que des coprolithes à la dose normale ; toutefois, l'excédent dans cette parcelle a été inférieur à celui des autres parcelles, si l'on excepte la parcelle n° 6 aux scories. Cette activité des phosphates, plus grande sur le maïs que sur le blé, tient sans doute à la vigueur de la végétation du maïs, au développement énorme de ses racines. Quant au faible excédent obtenu avec les scories, je l'attribue à leur action sur les sels ammoniacaux de l'engrais chimique employé : elles en dégagent de l'ammoniaque en proportion très notable. Il faut donc éviter le contact des scories et des sels ammoniacaux.

« L'ensemble des résultats obtenus sur le blé et sur le maïs en 1887 et en 1888 me paraît conduire à cette conclusion, applicable au moins dans les conditions de mes expériences : que les engrais phosphatés à acide phosphorique insoluble, tels que les phosphates fossiles, peuvent être utilisés comme les superphosphates et les phosphates précipités de l'industrie, à condition que, la première année, on les emploiera à une dose égale à cinq ou six fois la dose habituelle. »

— Races de betteraves hâtives et races tardives. Note de MM. C. Viollette et F. Desprez.

« Beaucoup de sucreries du Nord, estimant avec raison qu'il y avait pour elles en même temps que pour l'agriculture de grands avantages à commencer de très bonne heure la campagne sucrière, travaillaient déjà vers 1866, des betteraves hâtives arrivant à maturité au commencement de septembre. Mais ces betteraves ne donnaient que de faibles rendements en sucre : c'étaient des espèces à petit collet, à peau lisse, à chair tendre, que les moindres variations de température ou d'humidité rendaient impropres à la fabrication du sucre. Elles se reprenaient à végéter après leur apparente maturité et souvent s'appauvrissaient à tel point, que les distilleries pouvaient à peine les employer, même en les payant des prix dérisoires. La persistance des industriels et des cultiva-

teurs à se servir uniquement de ces betteraves a été certainement la cause principale de la décadence de l'industrie sucrière en France. Ces variétés furent forcément abandonnées depuis la nouvelle législation de 1884, qui oblige les sucreries à n'employer que des betteraves riches. Ces dernières ne mûrissant que tardivement, la fabrication du sucre ne peut guère commencer que dans la première quinzaine d'octobre.

« La création de races de betteraves hâtives riches, propres à la fabrication du sucre, était donc une question à résoudre. Guidés par des méthodes judicieuses de sélection, basées sur les caractères extérieurs et l'analyse chimique des sujets, nous sommes arrivés à la solution de ce problème important pour l'industrie et pour l'agriculture. Tout le monde comprendra, en effet, qu'il y aurait le plus grand intérêt pour le fabricant et pour le cultivateur à échelonner les récoltes de façon à obtenir en premier lieu des betteraves riches et mûres, réservant pour la seconde période de la fabrication les races riches tardives, plus avantageuses que les premières sous certains rapports. On jugera si nous sommes dans le vrai d'après les résultats de nos recherches de cette année, que nous allons résumer.

« Dans un terrain parfaitement homogène de la station expérimentale de Capelle (Nord), nous avons établi dix carrés d'essais destinés à recevoir des graines de betteraves de trois catégories différentes : I. Betteraves riches, que nos essais antérieurs nous portaient à considérer comme hâtives ; II. Betteraves riches, que les mêmes essais nous portaient à considérer comme tardives ; III. Betteraves de races pauvres hâtives des variétés cultivées avant la loi de 1884.

« Toutes ces graines furent semées le même jour et tous les carrés reçurent à plusieurs reprises et en même temps les mêmes façons de culture. Une ligne de chaque carré fut arrachée le même jour, et les arrachages furent divisés en deux périodes : *Première période*, 15, 25 septembre et 5 octobre. *Seconde période*, 15, 25 octobre et 4 novembre. Les betteraves de chaque ligne étaient pesées, puis râpées, et leur richesse déduite de l'analyse saccharimétrique du jus et de sa densité à 15°. Les moyennes des résultats de nos déterminations sont résumées dans ce tableau (voir le *Compte rendu*).

« Si l'on admet, comme caractère de la maturité d'un organisme végétal quelconque, l'absence de variations de son poids et des principes qui lui donnent ses qualités essentielles, on devrait seulement considérer comme mûres les betteraves qui, en pleine terre, conservent une richesse saccharine et un poids constants. On conçoit qu'on ne puisse appliquer à nos betteraves cette difinition dans toute sa rigueur ; en restant en terre avec une partie de leurs feuilles pendant tout le temps qu'elles sont en expérimentation, elles doivent continuer à subir les influences climatériques qui agissent sur la végétation. Laissant donc le côté absolu de la question et nous plaçant sur le terrain de la pratique, nous considérerons comme mûres ou, si l'on veut, comme relativement mûres les betteraves qui, à partir d'une certaine époque, n'éprouvent que des variations minimes dans leur poids et leur richesse saccharine.

« Partant de là, on voit que dans la première catégorie les betteraves n° 4 n'ayant pas subi de variation sensible de poids et ne présentant qu'une augmentation de 126 kilogrammes de sucre à l'hectare, soit environ 3 pour 100, peuvent être considérées comme arrivées à maturité dans la première période, c'est-à-dire en septembre. Les n°s 2 et 3 peuvent être placés sur la même ligne au point de vue de la maturité. Le n° 1 doit être classé parmi les espèces moins hâtives de cette catégorie.

« Aucune des betteraves de la deuxième catégorie n'est arrivée à maturité en septembre ; toutes ont continué à végéter régulièrement en octobre en produisant du sucre proportionnellement à l'accroissement de leur poids. Les n°s 5, 7 et 8 arrivent à maturité dans la dernière quinzaine d'octobre. Le n° 6 ne serait complètement mûr qu'en novembre.

« L'aspect des feuilles des betteraves de la troisième catégorie permettait de croire à leur maturité au commencement de septembre ; néanmoins elles ont continué à végéter en augmentant de poids, mais au détriment du sucre. Elles justifient donc ce que nous avions énoncé en commençant.

« De l'ensemble de ces recherches, nous déduirons les conclusions suivantes :

« 1° Nos expériences démontrent la possibilité d'obtenir des races de betteraves hâtives, riches, propres à la fabrication actuelle du sucre. Si ces races donnent moins de rendement en poids que les races tardives, elles présentent sur elles l'avantage de pouvoir être employées en sucrerie au début de la campagne sucrière.

« 2° Ces expériences démontrent, en outre, qu'il serait avantageux pour la culture et pour l'industrie d'ensemencer dans le rayon d'approvisionnement de chaque usine plusieurs variétés de betteraves, en tenant compte de la nature du sol, de la qualité des engrais à employer et des époques auxquelles on veut effectuer l'arrachage. »

— Sur la dynamogénie et l'inhibition, par M. Charles Henry, présenté par M. Brown-Séquard.

— Sur la formation des anthérozoïdes des characées. Note de M. Léon Guignard, présentée par M. Bornet.

— Sur le néocomien du sud-est de l'Espagne. Note de M. René Nicklès (1), présentée par M. Hébert.

« Dans le travail qu'ils publièrent en 1852, *Sur la constitution géologique de quelques provinces de l'Espagne*, MM. de Verneuil et Collomb avaient fait connaître dans la sierra Mariola (province d'Alicante), l'existence et la composition sommaire d'une riche faune d'Ammonites pyriteuses appartenant au néocomien inférieur (*sensu lato*).

« Des recherches stratigraphiques entreprises dans cette région m'ont permis de constater de bas en haut, et en superposition, des couches diverses de calcaires, de marnes, etc.

En résumé, les dépôts qui constituent le néocomien dans le sud-est de l'Espagne, présentent le caractère d'une faune, riche en céphalopes, sauf vers la base où dominent les gastiropodes et les oursins.

« Les dépôts qui composent le barrêmien dans les îles Baléares et la province de Constantine présentent donc une grande analogie avec ceux de la province d'Alicante, et confirment le fait déjà connu de l'extension considérable, vers l'est, de la mer barrêmienne.

— M. F. Laur signale une nouvelle coïncidence de tremblements de terre et de coups de grisou, avec les grandes baisses barométriques et les grandes pluies de ces derniers temps.

A 4 heures trois quarts, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures un quart.

Présidence de M. Descloizeaux.

Séance du 14 janvier. — M. Descloizeaux, en présentant à l'Académie quelques cristaux d'un nouveau minéral (arséniure de platine), qu'il vient de recevoir de M. Wells, de New-Haven (Connecticut), s'exprime comme il suit :

« Ce minéral, d'une composition fort intéressante, est un arséniure de platine $PtAs^2$, d'après les analyses de M. H.-L. Wells, qui a trouvé, en moyenne :

	gr.	Rapports d'oxygène. —
Arsenic	40,98	2
Antimoine	0,50	
Platine	52,57	1
Rhodium	0,72	
Palladium	traces.	
Fer	0,07	
Acide stannique	4,62	
	99,46	

(1) Ce travail a été exécuté au laboratoire de géologie de la Sorbonne, sous la bienveillante direction de M. Hébert et de M. Munier-Chalmas.

« M. Wells a reproduit artificiellement le nouveau composé, en faisant passer sur du platine chauffé au rouge de la vapeur d'arsenic dans un courant d'hydrogène. Il a donné à la combinaison naturelle le nom de *sperrylite*, en l'honneur de M. F.-L. Sperry qui l'a découverte, en octobre 1888, dans des quartz aurifères, avec chalcopyrite, pyrrhotine et cassitérite, à la mine Vermillion, district d'Algona, province d'Ontario (Canada), ouverte en 1887. »

— Résumé d'un rapport verbal sur le traité de télégraphie sous-marine de M. Wunschendorff, par M. A. Cornu.

— Sur les termes élémentaires dans les coordonnées d'une planète. Note de M. Hugo Gyldén. Extrait d'une lettre à M. Ch. Hermite.

— Sur la statistique solaire de l'année 1888. Note de M. R. Wolf, présentée par M. Faye.

— Recherches sur le diabète expérimental. Note de MM. G. Sée et E. Gley.

« On n'a pu jusqu'à présent, on le sait, reproduire chez les animaux le diabète tel qu'il se présente en clinique humaine. Nous avons depuis plus d'un an poursuivi sur ce point des recherches variées.

« I. On sait que l'excitation du bout central du nerf vague donne lieu à de l'hyperglycémie et à de la glycosurie. Par un moyen très simple, nous avons pu produire l'irritation permanente du bout central du nerf pneumogastrique droit chez le chien. Cette série d'expériences nous a fourni un résultat assez inattendu : plusieurs des animaux en observation ont présenté, non pas de la glycosurie, mais une véritable azoturie avec amaigrissement notable et rapide. Mais ce n'était là qu'un des éléments du diabète.

« II. Nous avons rendu des chiens glycosuriques par un moyen tout autre, en leur faisant ingérer journellement une certaine quantité de phloridzine, $C^{21}H^{24}O^{10}$ (1 gramme par kilogramme d'animal), glucoside extrait de l'écorce de la racine de divers arbres fruitiers. Dans ces conditions, l'urine de ces animaux contient pour vingt-quatre heures, et cela dès le premier jour du traitement, une proportion de glucose de 10 à 12 pour 100. La glycosurie cesse avec l'administration de la phloridzine. Cette intéressante expérience avait déjà été faite par von Mering (congrès de Wiesbaden, 1886 et 1887).

« Reprenant la question, nous avons d'abord vérifié le fait dont il s'agit. On trouve effectivement dans les urines d'un chien phloridziné la même quantité de matière sucrée par le dosage avec le polarimètre et par le dosage au moyen de la liqueur de Fehling titrée. Nous avons, de plus, constaté que la glycosurie est également obtenue, qu'on introduise la phloridzine dans l'organisme par la voie stomacale ou par injection intraveineuse.

« C'est bien par elle-même que la phloridzine possède cette action sur la nutrition générale. Si, en effet, on fait absorber à un chien les produits de dédoublement de ce glucoside, ou simplement le premier de ces produits, la phlorétine pure ($C^{15}H^{14}O^{5}$), aux mêmes doses que la phloridzine, il passe à peine dans les urines 1 pour 100 de glucose. L'influence de la phlorétine est donc si minime qu'il faut admettre évidemment que ce n'est pas par son radical phlorétique que la phloridzine agit, c'est en tant que composé spécial. »

Suivent des expériences de traitement sur ce diabète artificiel et l'action favorable obtenue par l'antipyrine.

« L'un de nous, ajoute M. Sée, a semblablement essayé l'action de l'antipyrine sur un certain nombre de malades diabétiques, et il obtient de ce traitement de très bons effets.

« Étant donné l'action générale de l'antipyrine qui diminue l'excitabilité du système nerveux, comme nous l'avons les premiers démontré physiologiquement, ne peut-on se demander, à propos de ces recherches, si le diabète ne tiendrait pas plutôt à une exagération qu'à un ralentissement de la nutrition ? Comme rien ne nous indique dans quelle mesure il nous serait permis de conclure de la glycosurie expérimentale que nous avons étudiée au diabète, nous ne voulons que poser cette question. »

— Mode de diffusion des courants voltaïques dans l'organisme humain. Mémoire de M. L. Danion, présenté par M. Ed. Becquerel.

— Observations de la comète Faye, faites à l'observatoire d'Alger, par MM. Trépied, Rambaud et Sy.

— Sur les accélérations d'ordre quelconque des points d'un corps solide dont un point est fixe. Note de M. Ph. Gilbert, présentée par M. Resal.

— De l'influence du choc sur l'aimentation permanente du nickel. Note de M. G. Berson, présentée par M. Mascart.

— Sur l'oxydabilité et le décapage de l'étain. Note de M. Léon Vignon, présentée par M. Berthelot.

« J'ai montré, dans une précédente communication, que l'étain cristallisé déposé, par l'action du zinc, des solutions chimiquement neutres des chlorures stanneux ou stanniques, est très oxydable. Après quelques jours d'exposition à l'air, cet étain renferme une proportion de protoxyde anhydre égale au quart ou au tiers de son poids. Il présente en outre une particularité curieuse : chauffé au contact de l'air, il ne peut être fondu, et se combine à l'oxygène avec incandescence, en brûlant à la manière de l'amadou.

« En continuant l'étude de cet étain partiellement oxydé, j'ai découvert plusieurs faits qui permettent d'expliquer les phénomènes que j'ai aignalés, et fournissent en même temps les éléments de la théorie des opérations industrielles connnes sous le nom d'*étamage* et de *soudure à l'étain*.

« Tout d'abord, l'oxydation de l'étain cristallisé tient à son état de division, et son infusibilité doit être attribuée à la présence d'une certaine quantité de protoxyde d'étain, réparti à sa surface. Si l'on prépare, en effet, de l'étain, en poudre, en agitant vivement dans une boîte en bois de l'étain pur, fondu, et en séparant, après le refroidissement, la grenaille par le tamis, on constate que cet étain se comporte comme l'étain cristallisé ayant subi déjà une oxydation partielle : quand on le chauffe à l'air, il brûle sans se fondre; il renferme alors une proportion notable de protoxyde d'étain.

« L'étain partiellement oxydé, qu'il provienne de l'étain cristallisé ou de l'étain en poudre, peut néanmoins perdre son infusibilité. On en obtient facilement la fusion, en le chauffant avec un certain nombre de substances dont la pratique a consacré l'emploi pour l'étamage et la soudure à l'étain; telles sont le chlorure de zinc, le chlorhydrate d'ammoniaque et la résine commune, le borax, la soude et la potasse caustique; beaucoup d'autres corps, sans doute, produisent le même résultat. »

— Sur un nouveau principe immédiat de l'ergot de seigle, l'ergostérine. Note de M. C. Tanret, présentée par M. Berthelot.

« L'ergot de seigle contient une substance cristallisée, que sa grande ressemblance avec la cholestérine a pu faire prendre pour cette dernière. Or l'étude que je viens d'en faire montre que c'est bien un principe immédiat nouveau, qui diffère par sa composition de la cholestérine animale ou de ses isomères végétaux, mais s'en rapproche par l'ensemble de ses propriétés. C'est pour rappeler cette parenté que je l'appellerai *ergostérine.* »

Suit l'étude chimique complète de cette substance, sauf l'étude de ses propriétés physiologiques qui eût été surtout intéressante.

— Sur l'heptine de la perséite. Note de M. Maquenne, présentée par M. Dehérain.

— Sur la constitution chimique et la valeur industrielle du latex concrété de *Bassia latifolia roxb*. Note de MM. Édouard Heckel et Fr. Schlagdenhauffen.

— Sur la virulence des parasites du choléra. Note de M. Hueppe, présentée par M. Duclaux.

« M. Gamaleïa a publié récemment qu'il avait pu renforcer, par passages au travers du pigeon, la virulence du bacille cholérique; dans un travail plus récent, M. Lœwenthal annonce être arrivé au même résultat par simple culture dans un milieu approprié,

analogue au magma intestinal, et dans lequel le suc pancréatique joue le principal rôle. Après avoir cherché une substance inoffensive pour l'homme et capable d'empêcher le développement du bacille dans sa pâte pancréatique, il dit « qu'il a fini par la trouver » dans le *salol*, dont il recommande l'emploi à la suite d'expériences *in vitro*, et après s'être simplement assuré, sur lui-même, de l'innocuité de cette substance à faibles doses.

« Sans vouloir nier ce qu'il peut y avoir de nouveau dans les communications de ces deux savants, je me crois pourtant autorisé à rappeler que, dans le congrès de médecine interne tenu le 10 avril 1888 à Wiesbaden, et auquel M. Lœwenthal était présent, j'avais montré le premier les variations de virulence du bacille cholérique dans les cultures, et que, après avoir cherché contre lui des moyens thérapeutiques à *indication causale*, j'avais donné la première place, au double point de vue physiologique et pharmacologique, au tribromophénol, au salicylate de bismuth et au *salol*. Je n'étais d'ailleurs pas le premier à avoir préconisé le salol contre le choléra; j'avais été précédé par Sahli.

« Depuis, dans un article antérieur aux communications de MM. Gamaleïa et Lœwenthal, et qui a paru dans le *Centralblatt für Bakteriologie* (t. V, p. 80), j'ai montré qu'une simple culture de bacilles cholériques peu ou point virulents dans un milieu convenable où ils mènent une vie anaérobie, dans l'albumine d'un œuf, donne au liquide de culture des qualités toxiques, qu'il ne prend pas, ou ne prend qu'au bout d'un temps très long dans les cultures sur milieux ordinaires, à vie aérobie. C'est ainsi qu'une culture de quarante-huit heures dans l'albumine d'un œuf devient assez toxique pour tuer deux cochons d'Inde sur trois et rendre le dernier très malade, alors que quatre semaines de culture aérobie dans du bouillon ne donnent qu'un liquide à peine virulent. Un de mes élèves, M. Wood, a retrouvé et vérifié ces résultats dans un travail qui va bientôt paraître.

« Je les attribue à ce que, dans la culture anaérobie, les ptomaïnes et produits basiques résultant de la dislocation de la matière albuminoïde ne sont pas ultérieurement détruits, tandis qu'ils sont oxydés dans la vie aérobie. C'est une analogie avec la production des acides gras volatils dans la fermentation des hydrates de carbone.

« Quoi qu'il en soit de cette idée, on peut se demander si ce ne serait pas dans le mode particulier de vie anaérobie que MM. Gamaleïa et Lœwenthal imposent à leur microbe, l'un dans le corps du pigeon, l'autre dans la pâte gardée en profondeur dans une éprouvette, que gît le secret des variations de virulence observées. Dans tous les cas, les faits que j'ai publiés, en rattachant l'activité toxique et virulente du bacille du choléra à sa vie anaérobie dans l'intestin, ont fait faire à la question du choléra humain un progrès incontestable. »

— Sur la présence de filières chez les myriapodes, Note de M. Jules Chalande, présentée par M. Milne Edwards.

— Sur le polymorphisme foliaire des abiétinées. Note de M. Aug. Duguillon.

DOSAGE DU SOUFRE DANS LA HOUILLE

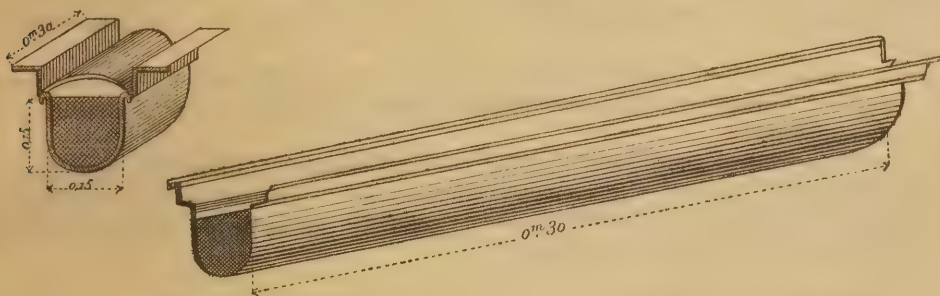
Ayant eu de fréquents dosages de soufre à faire dans des échantillons de houillle, j'ai remarqué, après m'être servi du procédé en usage qui consiste à faire tomber peu à peu dans une capsule de platine chauffée au rouge un mélange de vingt grammes d'azotate de potasse et de carbonate de soude à parties égales, intimement mélangés à un gramme de l'échantillon, j'ai remarqué, dis-je, que la quantité de soufre trouvée était toujours trop faible.

Cet inconvénient provient de pertes inévitables dues à la combustion d'une partie du soufre qui, par suite d'une fixation incomplète, passe à l'état d'acide sulfureux au lieu de se retrouver tout entier fixé à la potasse sous forme de sulfate de potassium.

Un autre procédé consiste à opérer sur la masse entière du mélange dans un tube à combustion chauffé progressivement d'en avant en arrière.

En présence de matières organiques peu riches en carbone, la combustion a lieu lentement, le procédé donne d'excellents résultats. Mais dans ce cas particulier, où le carbone entre dans une proportion de plus de 90 pour 100, la combustion est trop vive. On pourrait corriger ce défaut en augmentant la proportion de carbonate de soude ; mais alors il faut augmenter de beaucoup la longueur du tube et doser le sulfate de baryte en présence d'une trop grande quantité de sels qui gênent le dosage.

Une simple modification au premier mode d'opération m'a donné des résultats on ne peut plus satisfaisants. Au lieu de faire la combustion dans une capsule de platine, je me sers d'une longue nacelle en clinquant platine, ou même en platine, longue environ de $0^m,30$, de $0^m,015$ de largeur et de $0^m,015$ de profondeur. Un rebord de chaque côté de la nacelle laisse glisser dans le sens de la longueur un couvercle qui s'y adapte presque hermétiquement.



Le mélange de carbonate de soude, d'azotate de potasse et de charbon est étalé dans toute la longueur du tube au fond de la rigole. On recouvre ce mélange d'une légère couche de carbonate d'azotate et d'un peu de chlorate de potasse pulvérisés ensemble, on en met également quelque peu tout autour des interstices du couvercle.

L'appareil ainsi préparé est porté sur une grille à analyse et chauffé progressivement d'une extrémité à l'autre, jusqu'à ce que la matière ait subi entièrement la fusion. On lave ensuite le tube à l'eau chaude, puis on traite par l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité pour rendre insoluble le peu de silice renfermée dans le charbon, on reprend par l'eau acidulée, on traite par le chlorure de baryum, etc., comme dans la première méthode.

Ce mode de dosage nous a constamment donné, sur la méthode employée auparavant, un tiers en plus de soufre dans les échantillons de houille que nous avons analysés

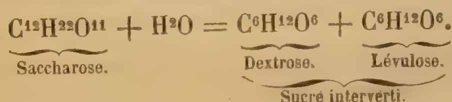
RAOUL BRULLÉ.

DOSAGE DU SUCRE INTERVERTI A L'AIDE DES SOLUTIONS CUPROALCALINES

Par M. F.-G. WEICHMANN.

(*The School of Mines Quarterly*, novembre 1888.)

Le sucre interverti est un mélange en parties égales de dextrose et de lévulose. Dans la nature, il se trouve dans les fruits, les feuilles et les fleurs de quelques plantes. On peut l'obtenir artificiellement par l'action des acides étendus ou des ferments sur la saccharose. L'ébullition avec de l'eau produit la même transformation de la saccharose :



$$\underbrace{C^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Saccharose}} + H^2O = \underbrace{\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Dextrose}} + \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Lévulose}}}_{\text{Sucre interverti}}.$$

Le dosage du sucre interverti en présence de la saccharose est un problème que nombre de chimistes éminents cherchèrent à résoudre. Plusieurs méthodes différentes et un grand nombre de modifications de ces méthodes furent proposées et mises à l'essai ; mais jusqu'ici on n'en connaît aucune qui permette de doser de *petites* quantités de sucre interverti en présence de la saccharose.

Dans ce mémoire, comme l'indique son titre, je ne m'occuperai que des méthodes qui sont basées sur la réaction qui a lieu entre le sucre interverti et les solutions cupro-alcalines.

Ce fut Trommer qui proposa le premier d'employer la solution cupropotassique pour déceler, dans un liquide, la présence du sucre de raisin. Communication fut donnée de cette réaction à l'Académie des sciences de Berlin par Mitecherlich (1).

Lorsqu'une solution de sucre de canne est traitée par la potasse caustique et additionnée ensuite d'une solution étendue de sulfate de cuivre, il se produit une coloration bleue intense. Si l'on traite de la même manière une solution de sucre de raisin, il se précipite, au bout d'un certain temps et à la température ordinaire, du sous-oxyde rouge de cuivre. Par l'échauffement de la solution, le précipité se produit immédiatement.

Cette réaction est très sensible et permet de déceler les plus petites traces de sucre de raisin. Un liquide qui contient 1/100000 de sucre de raisin donne à l'ébullition un précipité appréciable.

Trommer préconisa aussi cette réaction pour le dosage quantitatif du sucre de raisin (2). Barreswill perfectionna considérablement cette méthode. Mais ce fut Fehling qui donna le premier des indications précises relatives au mode de préparation de la solution à employer. Sa formule porte :

Sulfate de cuivre cristallisé..............	34 gr. 639	dissous dans	500	cent. cubes d'eau.
Sel de Rochelle.........................	173 gr. 000	—	400	—
Soude caustique........................	50 gr. 000	—	100	—

De grandes modifications furent apportées depuis par différents chimistes dans la composition de la liqueur de Fehling. Un tableau dressé dans le *Jahresbericht* de Stammer, pour l'année 1885 (p. 283), énumère non moins de vingt formules différentes pour la préparation de cette liqueur.

Toutes les méthodes impliquant l'emploi des solutions cuproalcalines sont basées sur la propriété qu'a le sucre interverti d'absorber de l'oxygène, surtout lorsque sa solution est chauffée. Le sucre interverti, qui agit ainsi comme un agent réducteur puissant, se transforme dans des acides dont la composition et la constitution ne sont pas bien connues, attendu que les réactifs en présence décomposent les acides formés en d'autres produits.

Habermann constata la présence des acides carbonique et formique, et parle de quelques autres acides qui se forment probablement dans l'action du sucre interverti sur la solution cupropotassique. La quantité de sucre interverti est calculée d'après la quantité d'oxygène absorbé.

Au début, il était généralement admis qu'une molécule de sucre interverti réduisait cinq molécules d'oxyde cuivrique, quelle que fût la composition de la « liqueur de Fehling » employée. On reconnut plus tard que cette manière de voir était erronée et que cette proportion ne s'obtenait que dans des conditions définies.

Des méthodes volumétriques, ainsi que des méthodes gravimétriques basées toutes sur l'action réductrice du sucre interverti sur les solutions cuproalcalines, furent imaginées pour doser cette substance. Nous allons passer en revue toutes ces méthodes.

---

(1) *Annalen der Pharmacie*, Liebig et Wœhler, vol. 39, p. 360.
(2) *Die Zuckerarten und ihre Derivate*, p. 53.

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES.

Dans son « Manual of Sugar Analysis (1) » Tucker dit : « Il existe deux modes de doser les sucres par la liqueur de Fehling, l'un mettant à profit tous les raffinements des découvertes les plus récentes, exigeant beaucoup de temps et utile dans les cas où la plus grande précision est nécessaire, l'autre se faisant rapidement et facilement, mais assez exact pour les besoins techniques. »

La première de ces méthodes est celle de Soxhlet, la seconde est celle de Fehling.

Méthode de Soxhlet.

Sulfate de cuivre cristallisé..............	34 gr. 639	dissous dans	500 cent.	cubes d'eau.
Sel de Rochelle........................	173 gr. 000	—	400	—
Soude caustique.......................	500 gr. 000	—	1000	—

On prend 25 centimètres cubes de la solution de sulfate de cuivre et l'on y ajoute 25 centimètres cubes de la solution de sel de Rochelle et de soude caustique (préparée en mélangeant les solutions ci-dessus de ces deux substances).

On place le mélange dans une casserole de porcelaine assez profonde, on chauffe à l'ébullition et l'on ajoute de la solution de sucre jusqu'à ce que le liquide, bouilli pendant deux minutes, ne soit plus bleu.

Cet essai préliminaire indique approximativement (dans la limite d'environ 10 pour 100) la quantité de sucre interverti en présence. On dilue ensuite la solution de sucre jusqu'à ce qu'elle contienne 1 pour 100 environ de sucre interverti. La vraie concentration variera de 0.9 à 1.1 pour 100. Mais cet écart n'exerce pas d'influence sur le résultat.

On prend 50 centimètres cubes de la solution préparée comme il a été indiqué plus haut, on ajoute la quantité exigée de la solution de sucre, on fait bouillir pendant deux minutes et l'on jette le tout sur un filtre. Dans la solution filtrée, on cherche le cuivre en traitant par l'acide acétique et le ferrocyanure de potassium.

Si la solution filtrée contient du sucre, on répète l'opération en employant un plus grand volume de la solution de sucre. Si l'on trouve que la solution filtrée est *exempte* de cuivre, on répète l'opération en prenant 1 centimètre cube de solution de sucre en moins.

On continue les essais jusqu'à ce que, de deux solutions de sucre dont les volumes ne diffèrent que de 0.1 centimètre cube, l'une, après être filtrée, renferme du cuivre, et l'autre en soit exempte. Le volume moyen de ces deux solutions doit être considéré comme représentant exactement le volume de la solution de sucre capable de décomposer 50 centimètres cubes de la liqueur de Fehling (2).

1 pour 100 de sucre interverti réduit 10 gr. 12 de cuivre dans des solutions préparées comme il vient d'être indiqué. Si les solutions sont étendues de quatre fois leur volume d'eau, la proportion devient 1 sucre interverti à 9.7 cuivre.

Méthode de Fehling (3).

La solution à employer est préparée comme dans la méthode de Soxhlet (4).

5 ou 10 grammes ou, s'il est nécessaire, une plus grande quantité de sucre, sont

(1) J.-H. Tucker, *A Manual of Sugar Analysis*, 1883, p. 186.

(2) *Journal für Praktische Chemie*, vol. 21, p. 227.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, vol. 72, p. 106.

(4) Plusieurs années d'expérience m'ont montré que la solution suivante donnait d'excellents résultats :

Sulfate de cuivre cristallisé............	34 gr. 639	dissous dans	un litre d'eau.
Sel de Rochelle.....................	180 gr.	—	—
Soude caustique.....................	70 gr.	—	—

Je gardais les solutions dans des bouteilles séparées et je les mélangeais immédiatement avant l'expérience, en prenant de chacune 10 centimètres cubes.

pesés, dissous dans un flacon et la solution est additionnée d'eau jusqu'au volume de 100 centimètres cubes. Le poids du sucre à employer varie avec la nature de l'échantillon, c'est-à-dire avec la quantité de sucre interverti qu'il contient. La force de la solution doit être telle que 20 à 50 centimètres cubes puissent complètement précipiter le cuivre contenu dans 10 centimètres cubes de la solution mentionnée plus haut.

La solution cuproalcaline est mesurée, placée dans un vase de porcelaine et rapidement portée à l'ébullition. La solution de sucre y est versée au moyen d'une burette (graduée en dixièmes de centimètre cube), jusqu'à ce que la totalité de cuivre soit précipitée à l'état d'oxyde cuivreux. La fin de la réaction s'annonce par le changement de couleur de la solution. La coloration bleue disparaît et la solution devient incolore ou prend une nuance jaune, si la solution de sucre est colorée.

On s'assure de la précipitation complète du cuivre en filtrant quelques gouttes de la solution à travers un papier ou un linge, dans un ballon contenant du ferrocyanure de potassium et de l'acide acétique.

S'il se produit une coloration rouge brun, grâce à la formation du ferrocyanure cuivrique, on ajoute à la liqueur cuproalcaline encore deux dixièmes de centimètre cube de la solution de sucre, on fait bouillir de nouveau et l'on répète l'essai. On continue l'opération jusqu'à ce que l'addition de quelques gouttes de la solution au ferrocyanure ne produise plus la coloration rouge.

Un chimiste expérimenté a rarement besoin de faire plus de trois ou quatre essais pour être certain que la réaction est terminée.

10 centimètres cubes de la solution cuproalcaline étant censés correspondre à 0 gr. 5 de sucre interverti, le calcul est facile à effectuer. Si 5 grammes de sucre ont été dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, le nombre de centimètres cubes de cette solution nécessaires pour précipiter la totalité de cuivre dans 10 centimètres cubes de la solution cuproalcaline, multiplié par 100, donne directement la teneur centésimale en sucre interverti de la solution examinée.

En décembre 1884, des chimistes anglais tinrent un congrès dans le but d'adopter une méthode uniforme pour doser le « glucose » dans la betterave à sucre.

Après examen approfondi des deux méthodes proposées respectivement par T.-L. Patterson et J.-W. Biggart, il fut décidé que le dosage se ferait par la méthode de Fehling, mais en observant certaines précautions (1).

Les méthodes de Biggart et Patterson méritent d'être relatées.

Méthode de Biggart (2).

On emploie les solutions suivantes :

1° Liqueur de Fehling ou l'une des solutions qui la remplacent;

2° Acide acétique;

3° Une solution étendue de ferrocyanure de potassium (1 partie de sel pour 100 parties d'eau);

4° Une solution titrée de sucre interverti, 1 centimètre cube = 0 gr. 001 de sucre incristallisable.

On pèse 15 grammes de sucre à analyser et l'on introduit, avec une petite quantité d'eau, dans un ballon de 100 centimètres cubes. On ajoute 25 centimètres cubes de la solution titrée de sucre interverti, on dissout et l'on verse de l'eau jusqu'au trait marquant 100 centimètres cubes. On agite bien le ballon et l'on remplit une burette de la solution ainsi obtenue.

Cela fait, on introduit dans un ballon de 40 centimètres cubes environ 5 centimètres cubes de la solution cuproalcaline, en ajoutant quelques centimètres cubes d'eau, et l'on chauffe jusqu'à ce que le contenu se mette en ébullition. On verse, au moyen de la

(1) *The Sugar Cane*, 1885, p. 132.
(2) *Loc. cit.*

burette, 7 ou 8 centimètres cubes de la solution de sucre et l'on fait bouillir encore une fois pendant peu de temps. On répète cette opération jusqu'à ce que la coloration bleue ait presque disparu, et l'on continue d'ajouter la solution de sucre par plus petites portions. On détermine le moment où la totalité de cuivre est précipitée en filtrant une petite quantité de la solution et en traitant la portion filtrée par un excès d'acide acétique et de ferrocyanure de potassium. S'il se produit un précipité rouge, on continue d'ajouter avec précaution de la solution de sucre, jusqu'à ce que la portion filtrée, ainsi traitée, ne donne plus de coloration rouge.

Biggart propose encore une autre méthode basée sur le même principe.

Les calculs à effectuer dans les deux méthodes peuvent être représentés par les formules suivantes :

Soit G le nombre de grammes de sucre pesé ou employé dans la partie aliquote de la solution.

0 gr. 025 représenteront la valeur des 25 centimètres cubes de la solution ajoutée de sucre interverti.

0 gr. 25 représenteront la valeur des 5 centimètres cubes de la solution cuproalcaline employée.

Soit C le nombre de centimètres cubes de la solution de sucre nécessaires pour précipiter 5 centimètres cubes de la solution cuproalcaline.

Le volume de la solution de sucre étant égal à 100 centimètres cubes, on a :

$$\left(\frac{0.025 \times 100}{C} - 0.25\right) \times \frac{100}{G} = \text{tant pour 100 de sucre inscristallisable.}$$

EXEMPLE :

Supposons G = 14 grammes et C = 40 centimètres cubes. La teneur de la solution en sucre incristallisable sera alors de :

$$\left(\frac{0.025 \times 100}{40} - 0.25\right) \times \frac{100}{14} = \frac{0.037 \times 100}{14} = 0.26 \text{ pour 100.}$$

Après qu'il eut publié sa méthode, Biggart crut utile d'y apporter quelques modifications. Il recommande, en premier lieu, de préparer une solution légèrement alcaline de sucre interverti à 15 pour 100 et de s'en servir au besoin en l'étendant d'une quantité suffisante d'eau. Ensuite, au lieu de déterminer le rapport entre le cuivre et le sucre interverti en employant les solutions respectives seules, il arrive à fixer les valeurs relatives en présence d'une quantité de sucre pur (dissous dans 100 centimètres cubes d'eau) égale à celle du sucre de betterave brut qu'il faut employer en effectuant l'essai.

Cette modification rend inutile l'emploi de l'acétate basique de plomb.

Méthode de Patterson.

Cette méthode est basée sur la détermination du pouvoir réducteur total du sucre à analyser.

On fait bouillir un volume mesuré de la liqueur de Fehling avec une quantité pesée de sucre et l'on dose ensuite l'oxyde cuivrique *non* réduit à l'aide d'une solution type de sucre.

Le manque de place ne me permet pas de décrire les détails de cette méthode. On en trouvera la description dans l'ouvrage cité plus haut (1).

En 1885, A. Herzfeld publia une critique approfondie de ces deux méthodes. Dans cette étude, après avoir indiqué les sources d'erreur inhérentes aux méthodes de Biggart et Patterson, il se plaît à reconnaître qu'elles sont basées sur de nouveaux principes qui promettent de donner un jour une méthode volumétrique exacte pour doser le

(1) *The Sugar Cane*, 1885, p. 135.

sucre interverti. Comme toutes les méthodes volumétriqnes, elles permettent d'employer des liqueurs de Fehling préparées suivant différentes formules.

MÉTHODES GRAVIMÉTRIQUES.

Dans son remarquable mémoire cité plus haut, Soxhlet (1) émet l'avis que non seulement la méthode gravimétrique actuellement connue est inexacte, mais qu'elle doit encore nécessairement fournir des résultats erronés parce qu'il n'est tenu aucun compte de l'influence exercée par l'excès de cuivre.

En 1883, E. Meiss (2) publia une méthode pour le dosage gravimétrique du sucre interverti, méthode dans laquelle il surmonta en grande partie les difficultés indiquées par Soxhlet. Voici la description de cette méthode.

Méthode de Meissl.

On emploie la même solution cuproalcaline que dans la méthode de Soxhlet (3).

Avant de procéder au dosage, il est nécessaire de connaître approximativement les proportious relatives de sucre interverti et de sucre de canne contenues dans la solution. On peut y arriver par un essai préliminaire; mais pour l'éviter, on peut opérer comme il suit :

Supposons un moment que deux parties en poids de cuivre réduit correspondent à une partie en poids de sucre interverti.

La *quantité approximative* de sucre interverti est donc $S = \frac{Cu}{2}$.

Le *tant pour* 100 *approximatif* de sucre interverti (y) et le rappprt approximatif entre le sucre interverti et le sucre de canne (R :) sont déterminés (après la polarisation) à l'aide des formules :

$$y = \frac{Cu}{2} \times \frac{100}{P}$$

$$(\text{Pol.} + y) : 100 = \text{Pol.} : R$$

$$R = \frac{100 \times \text{Pol.}}{\text{Pol.} + y}$$

$$\text{et} \qquad 100 - R = J.$$

Pour opérer le dosage, on ajoute à 50 centimètres cubes de la liqueur de Fehling (préparée par la méthode de Soxhlet) la quantité nécessaire de la solution de sucre (préalablement clarifiée par de l'acétate basique de plomb et du sulfate de soude), on met le mélange à environ 100 centimètres cubes, on fait bouillir pendant deux minutes, on filtre à travers de l'asbeste, on réduit l'oxyde cuivreux en cuivre métallique par l'échauffement doux dans un courant d'hydrogène et l'on pèse le cuivre.

Les détails de cette méthode sont ainsi décrits par Soxhlet :

On commence par bien laver un tube droit à chlorure de calcium et l'on y introduit les fibres d'asbeste de façon qu'elles remplissent la moitié environ de la boule. On fait sécher, on laisse refroidir et l'on pèse. On relie ensuite le tube à un aspirateur, on filtre l'oxyde cuivreux précipité, on lave avec de l'eau chaude et, après avoir changé de récipient, on lave avec de l'alcool absolu et deux fois avec de l'éther. Après avoir chassé la plus grande partie de l'éther par un courant d'air, on relie la partie supérieure du tube à un appareil à hydrogène et l'on chauffe à une petite flamme dont le sommet est à 5 centimètres environ au-dessous de la boule contenant l'oxyde cuivreux. La

(1) *Zeitschrift d. Ver. für Rübenzuckerindustrie*, n° 358, p. 985.

(2) *Journal für Praktische Chemie*, vol. 21, p. 238.

(3) *Zeitschrift*, etc., n° 332, p. 765.

réduction est terminée au bout de deux ou trois minutes. Le tube s'étant refroidi dans le courant d'hydrogène, on y fait passer de l'air et l'on pèse.

L'analyse opérée, on peut débarrasser l'asbeste du cuivre métallique qui y adhère en lavant avec de l'acide azotique étendu.

Les dosages sont les plus exacts lorsque la quantité de cuivre réduit est de 200 à 400 milligrammes. Pour cette raison, il faut prendre pour l'analyse un volume de solution de sucre qui renferme de 100 à 200 milligrammes de sucre interverti.

Pour calculer d'après le poids du cuivre obtenu le tant pour 100 de sucre interverti contenu dans la solution, on se sert des formules suivantes :

1° $\frac{Cu}{2} = Z.$ — Quantité absolue approximative de sucre interverti.

2° $\frac{Cu}{2} \times \frac{100}{P} = y.$ — Tant pour 100 approximatif de sucre interverti.

3° $\frac{100 \times Pol.}{Pol. + y} = R.$ — Nombre indiquant la proportion de sucre de canne.

$100 - R = J.$ — Nombre indiquant la proportion de sucre interverti.

R : J. — Rapport entre le sucre de canne et le sucre interverti.

4° $\frac{Cu}{P} \times F.$ — Tant pour 100 réel de sucre interverti.

F. — Facteur (voyez le tableau ci-dessous).

Cu. — Poids du cuivre obtenu.

P. — Poids de la substance employée.

Pol. — Nombre obtenu dans la polarisation.

Facteurs servant à déterminer le sucre interverti en présence du sucre de canne.

RAPPORT entre le sucre de canne et le sucre interverti.	Z = milligrammes de sucre interverti.								
R : I	245	225	200	175	150	125	100	75	50
90 : 10	56.2	55.1	54.1	53.6	53.1	52.6	52.1	51.6	51.2
91 : 9	56.2	55.1	54.1	53.6	52.6	52.1	51.6	51.2	50.7
92 : 8	56.2	54.6	53.6	53.1	52.1	51.6	51.2	50.7	50.3
93 : 7	55.7	54.1	53.6	53.1	52.1	51.2	50.7	50.3	49.8
94 : 6	55.7	54.1	53.1	52.6	51.6	50.7	50.3	49.8	48.9
95 : 5	55.7	53.6	52.6	52.1	51.2	50.3	49.4	48.9	48.5
96 : 4	»	»	52.1	51.2	50.7	49.8	48.9	47.7	46.9
97 : 3	»	»	50.7	50.3	49.8	48.9	47.7	46.2	45.1
98 : 2	»	»	49.9	48.9	48.5	47.3	45.8	43.3	40.0
99 : 1	»	»	47.7	47.3	46.5	45.1	43.3	41.2	38.1

EXEMPLE :

26 gr. 048 de sucre ont été dissous dans l'eau, la solution a été clarifiée par de l'acétate basique de plomb et polarisée. Polarisation obtenue (Pol.) = 86.4.

50 centimètres cubes de la solution filtrée ont été additionnés de sulfate sodique pour séparer le plomb ; le liquide a été mis au volume de 100 centimètres cubes et filtré.

25 centimètres cubes de ce liquide, correspondant à 3 gr. 256 de sucre (P), précipitent, par l'ébullition avec de la liqueur de Fehling, 0 gr. 290 de cuivre. D'après cette quantité de cuivre, on calcule le tant pour 100 de sucre interverti :

1°
$$Z = \frac{Cu}{2} = \frac{0.290}{2} = 0.145.$$

2°
$$y = \frac{Cu}{2} \times \frac{100}{P} = 0.145 \times \frac{100}{3.256} = 4.45.$$

3°
$$R = \frac{100 \times Pol.}{Pol. + y} = \frac{8640}{86.4 + 4.45} = 95.1.$$

$$J = 100 - R = 100 - 95.1 = 4.9.$$

Par conséquent, R : J = 95.1 : 4.9.

Pour trouver dans le tableau le facteur F, on procède comme il suit :

La valeur Z = 145 s'approche le plus de la colonne *verticale* qui correspond au nombre 150. La valeur R : J = 95.1 : 49 s'approche le plus de la colonne *horizontale* 95 : 5. A l'intersection de ces deux colonnes se trouve le facteur 51.2, à l'aide duquel on effectue le calcul définitif.

4°
$$\frac{Cu}{P} \times F = \frac{0.290}{3.256} \times 52.1 = \mathbf{4.56}$$ pour 100 de sucre interverti.

L'analyse a donc donné :

Sucre de canne	86.40
Sucre interverti	4.56
Autres substances	9.04
	100.00

Cette méthode permet de doser le sucre interverti en présence de la saccharose, pourvu que la quantité de sucre interverti dépasse 1 pour 100. Meissl croit que le dosage des quantités moins grandes de sucre interverti est impossible à opérer en présence de la saccharose.

En mai 1885, le « Verein für Rübenzuckerindustrie » nomma une commission qui devait se livrer à une étude approfondie de différentes méthodes de dosage du sucre interverti et rechercher quelle était l'importance de cette substance dans l'industrie, le commerce, etc.

L'exécution de ce travail fut confiée au docteur A. Herzfeld, qui rédigea son rapport en décembre 1885. Approuvée par la commission, la méthode de Herzfeld fut recommandée à l'usage général.

Cette méthode, qui peut être considérée comme une modification et une extension de la méthode de Meissl, est spécialement appropriée au dosage de petites quantités de sucre interverti, ce qui a une très grande importance pour ceux qui opèrent sur la betterave à sucre.

Méthode de Herzfeld.

On emploie la même solution cuproalcaline que dans la méthode de Meissl. On fait dissoudre 10 grammes de la substance à analyser. C'est cette quantité (10 grammes) qu'il faut invariablement employer, parce que, autrement, les données du tableau de Herzfeld n'auront pas de valeur.

Cette solution, qui contient 10 grammes de substance, peut être préparée suivant l'une des méthodes suivantes (1) :

1° On dissout 27 gr. 5 de substance avec de l'acétate basique de plomb et l'on ajoute de l'eau de façon à obtenir 125 centimètres cubes. A 100 centimètres cubes de la solution filtrée on ajoute du carbonate sodique ou du sulfate sodique pour séparer le plomb, on filtre et l'on met au volume de 110 centimètres cubes. 50 centimètres cubes de cette solution correspondent à 10 grammes de cette substance.

2° On dissout 33 grammes de substance avec de l'acétate basique de plomb dans 150 centimètres cubes d'eau, on traite 100 centimètres cubes de la solution filtrée par du sulfate sodique et l'on ajoute de l'eau jusqu'au volume de 110 centimètres cubes. 50 centimètres cubes de cette solution sont employés pour l'analyse.

3° On dissout 44 grammes de substance avec de l'acétate basique de plomb dans 200 centimètres cubes d'eau. On traite par du sulfate sodique 100 centimètres cubes de la solution filtrée et l'on additionne d'eau de façon à obtenir 110 centimètres cubes. On prend pour l'analyse 50 centimètres cubes de cette solution.

4° Dans le cas où la solution préparée pour la polarisation doit être employée (26 gr. 048 de substance dissous dans 100 centimètres cubes), on prend 46.07 centimètres cubes de la solution filtrée. Si la solution a été mise au volume de 110 centimètres cubes, il faut prendre 50 cent. cubes 68. On ajoute du sulfate sodique, on met au volume de 60 centimètres cubes et l'on emploie pour l'analyse 50 centimètres cubes de la solution filtrée.

5° Lorsque le sucre interverti ne contient pas de substances qui peuvent être précipitées par l'acétate basique de plomb, on dissout 20 grammes de substance dans 100 centimètres cubes, on filtre et l'on emploie pour l'analyse 50 centimètres cubes de la portion filtrée (2).

Analyse. — A 50 centimètres cubes de la solution de sucre préparée comme il a été décrit plus haut, on ajoute 50 centimètres cubes de liqueur de Fehling (25 centimètres cubes de sulfate de cuivre et 25 centimètres cubes de la solution de sel de Rochelle et de soude). Sur le filet au-dessus de la flamme, on place une feuille d'asbeste percée d'un trou circulaire de 6 millim. 5 de diamètre, sur laquelle on place ensuite le ballon, et l'on arrange le brûleur de façon que la solution soit mise en ébullition en quatre minutes. A partir du moment où la solution est entrée en ébullition — lorsque les bulles de vapeur montent non seulement du centre, mais aussi des côtés du ballon — on fait encore bouillir exactement pendant deux minutes. On retire alors le ballon et l'on ajoute 100 centimètres cubes d'eau dont l'air a été préalablement chassé par l'ébullition (3).

On filtre à travers de l'asbeste, on lave et l'on réduit le résidu comme il a été indiqué dans la méthode de Meissl.

Le tableau suivant sert à calculer le tant pour 100 de sucre interverti, d'après le poids du cuivre métallique obtenu.

Ce tableau est basé sur des expériences avec des sucres raffinés purs. Herzfeld se propose de dresser un autre tableau basé sur des expériences avec des sucres bruts.

Cette méthode ne peut être employée que lorsque l'échantillon de sucre à analyser ne contient pas, en dehors du sucre interverti, d'autre substance capable de réduire la liqueur de Fehling. Cependant une substance de cette sorte se trouve souvent dans les sucres de betterave et diffère du sucre interverti en ce qu'elle ne se détruit pas étant

---

(1) *Zeitschrift für Rubenzuckerindustrie*, novembre 1885, p. 1009; *ibid.*, janvier 1886, p. 9.

(2) Il est souvent utile de faire une analyse qualitative avant de procéder au dosage quantitatif. Dans ce but, on dissout 10 grammes de substance, on clarifie par de l'acétate basique de plomb et l'on chauffe la solution avec 5 centimètres cubes de liqueur de Fehling. Si la substance contient du sucre interverti, il se précipite de l'oxyde cuivreux.

(3) L'eau est ajoutée pour prévenir la précipitation subséquente de l'oxyde cuivreux.

bouillie avec de la potasse caustique, tandis que le sucre interverti est vivement attaqué à l'ébullition par ce réactif.

Cu milligrammes.	Sucre interverti pour 100.	Cu milligrammes.	Sucre interverti pour 100.
50	0.05	185	0.76
55	0.07	190	0.79
60	0.09	195	0.82
65	0.11	200	0.85
70	0.14	205	0.88
75	0.16	210	0.90
80	0.19	215	0.93
85	0.21	220	0.96
90	0.24	225	0.99
95	0.27	230	1.02
100	0.30	235	1.05
105	0.32	240	1.07
110	0.35	245	1.10
115	0.38	250	1.13
120	0.40	255	1.16
125	0.43	260	1.19
130	0.45	265	1.21
135	0.48	270	1.24
140	0.51	275	1.27
145	0.53	280	1.30
150	0.56	285	1.33
155	0.59	290	1.36
160	0.62	295	1.38
165	0.65	300	1.41
170	0.68	305	1.44
175	0.70	310	1.47
180	0.74	315	1.50

Telles sont les principales méthodes actuellement employées pour le dosage du sucre interverti. Chacune d'elles est sujette à des objections, excepté peut-être la méthode volumétrique de Soxhlet, qui exige malheureusement trop de temps et une manipulation trop soignée pour devenir une méthode pratique.

L'autre méthode volumétrique (celle de Fehling) fut très sévèrement attaquée et même condamnée par quelques-uns, pour des raisons dont je parlerai plus bas.

Quant au dosage gravimétrique, Soxhlet nia primitivement la possibilité de doser exactement, par une méthode gravimétrique quelconque, le sucre interverti en présence de la saccharose. Meissl croit qu'une méthode gravimétrique n'est bonne que lorsque la substance à analyser contient non moins de 1 pour 100 de sucre interverti. La méthode de Herzfeld, qui avait provoqué au début un grand enthousiasme, est bien loin d'être à l'abri des objections (1).

Bodenbender (2) trouve que l'une des causes des difficultés qui s'opposent au dosage exact du sucre interverti par les méthodes décrites plus haut réside dans la tendance tenace à employer la liqueur de Fehling. Abstraction faite de la confusion infinie résultant de la composition variable des solutions dites de Fehling et de la croyance que dans toutes le taux de réduction est de 1 sucre à 5 cuivre, la liqueur de Fehling est attaquée par la saccharose qui, à elle seule, peut précipiter l'oxyde cuivreux par une longue ébullition. En outre, la liqueur de Fehling est instable.

Si la liqueur de Fehling devait être retenue, Bodenbender et Scheller (3) proposent, comme le seul moyen de parer aux inconvénients qu'elle présente, un double dosage du

---

(1) *Zeitschrift d. Ver. für Rubenzuckerindustrie,* mars 1886, p. 201.
(2) *Ibid.,* février 1887, p. 139.
(3) *Loc. cit.*

cuivre, l'un avant, l'autre après la destruction du sucre interverti. Le mode opératoire est le suivant :

De la potasse caustique nécessaire pour préparer la liqueur de Fehling, on fait dissoudre 40 grammes + 175 grammes de sel de Rochelle dans 400 centimètres cubes et 20 grammes dans 100 centimètres cubes d'eau.

1° On porte à l'ébullition 10 grammes (50 centimètres cubes) de la solution de sucre avec de l'acétate basique de plomb. On y ajoute 50 centimètres cubes de la liqueur de Fehling également chauffée à l'ébullition.

Cette liqueur est constituée par 25 centimètres cubes de la solution de sulfate cuivrique, 20 centimètres cubes de la solution de potasse et de sel de Rochelle et 5 centimètres cubes de la solution de potasse caustique. On fait bouillir exactement pendant deux minutes.

2° On fait bouillir pendant dix minutes 10 grammes (50 centimètres cubes) de sucre, clarifié par de l'acétate basique de plomb, avec 5 centimètres cubes de la solution de potasse caustique, en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore. On ajoute 25 centimètres cubes de la solution de sulfate cuivrique + 20 centimètres cubes de la solution de potasse — sel de Rochelle, et l'on fait bouillir le tout encore pendant deux minutes. On soustrait le poids du cuivre obtenu dans la seconde opération à celui obtenu dans la première et, d'après le reste, on calcule la quantité de sucre interverti.

A la place de la liqueur de Fehling, Bodenbender préconise avec beaucoup de zèle l'emploi de la solution de Soldani, que l'on prépare de la façon suivante :

On fait dissoudre dans l'eau 40 grammes de sulfate cuivrique cristallisé, on ajoute une solution de 40 grammes de carbonate sodique cristallisé et l'on filtre pour séparer le carbonate basique de cuivre formé ($H^2CuO^2 . CuCO^3$). On lave le sel jusqu'à ce que la portion filtrée devienne exempte de sulfate sodique et on l'introduit, par petites portions, dans une solution chaude et concentrée de 416 grammes de bicarbonate de potasse. On fait digérer pendant dix minutes au bain-marie, on place le liquide dans un ballon de deux litres, muni d'un appareil à reflux ; on ajoute de l'eau de façon à avoir 1400 centimètres cubes et l'on chauffe pendant deux heures au bain-marie en agitant fréquemment. On filtre pour séparer le carbonate de cuivre indissous. La densité de la solution filtrée sera d'environ 1.18 (40° Bris.).

Les avantages qu'offre, suivant Bodenbender et Scheller, la solution de Soldani sont les suivants :

Elle ne laisse pas déposer d'oxyde cuivreux étant soumise à l'ébullition et constitue un réactif très délicat pour déceler le sucre interverti.

La saccharose chimiquement pure ne l'attaque qu'après six ou sept minutes d'ébullition sur une flamme nue et après douze minutes d'échauffement au bain de sel. Elle est plus stable que la liqueur de Fehling.

La liqueur de Soldani fut mise à l'essai par nombre de chimistes allemands, et au bout d'un an on acquit la certitude que, tout en offrant certains avantages, la solution est si difficile à préparer à l'état d'homogénéité qu'elle ne saurait être employée comme un réactif quantitatif. Mais, comme réactif qualitatif, elle peut être d'une utilité incontestable. Ainsi, dans un mélange de 10 grammes de saccharose et de 0 gr. 0005 de sucre interverti, cette solution donne une réaction distincte (1).

L'auteur de ce mémoire obtint des résultats très satisfaisants dans la préparation de la solution de Soldani, mais il constata qu'elle n'était pas aussi stable qu'on pouvait l'espérer.

A l'heure qu'il est, ce n'est pas une tâche facile que de choisir, parmi les méthodes qui viennent d'être décrites, une qui soit pratique et réponde aux besoins techniques.

---

(1) *Zeitschrift d. V. f. R.*, 1888, 391, p. 722.

Si nous étions libres de suivre le précepte : « Essayez tout, gardez le meilleur », nous arrêterions probablement notre choix sur la méthode volumétrique de Soxhlet. Mais, comme nous l'avons dit plus haut, l'exécution de celle-ci demande plus de temps et d'attention qu'il n'en peut être fourni dans un laboratoire technique où on est obligé de faire journellement plusieurs dosages.

La méthode de Soxhlet écartée, la question se pose entre celle de Meissl (avec les modifications qui y ont été apportées par Herzfeld) et la méthode volumétrique de Fehling.

Pour répondre aux besoins de la pratique, la méthode choisie doit donner des résultats corrects, être expéditive et facile à exécuter. Sur le premier point, toutes les deux méthodes sont ouvertes aux critiques. Les principales objections auxquelles la méthode volumétrique donne prise sont les suivantes :

1° Le pouvoir réducteur du sucre interverti varie avec le rapport qui existe entre celui-ci et la solution cuproalcaline en présence;
2° Soumise à l'ébullition tant soit peu prolongée dans une solution alcaline, la saccharose réduit aussi la liqueur de Fehling (1);
3° La fin de la réaction est difficile à distinguer.

C'est surtout pour ces raisons que les chimistes allemands se sont prononcés contre cette méthode et en faveur de celle de Meissl (2).

La première objection est fondée. On peut parer à la deuxième en opérant rapidement et évitant un excès d'alcali. Quant à la troisième, elle est dénuée de tout fondement.

Contre la méthode de Meissl, — non pas, il est vrai, telle qu'il l'a prescrite, mais telle qu'on la pratique souvent (procédé à l'alcool-éther) — on peut citer les objections suivantes :

1° L'oxyde cuivreux peut, pendant la dessiccation, s'oxyder en oxyde cuivrique;
2° La dessiccation peut ne pas être complète et, par suite, les résultats obtenus seront par trop élevés.

La pratique tolérée par quelques-uns, qui consiste à filtrer la solution à travers du papier à la place de l'asbeste, doit être condamnée, le papier retenant des quantités variables d'oxyde cuivreux.

Mais le principal défaut de la méthode de Meissl, c'est le grand espace de temps qu'exige chaque dosage. Le chargement des tubes avec de l'asbeste, les pesées, le temps nécessaire pour filtrer et sécher, et finalement les calculs à effectuer, tout cela doit prendre au moins une heure à une heure et demie. On ne peut pas matériellement réduire cet espace de temps en opérant plusieurs dosages à la fois; car, quoique le temps nécessaire pour faire sécher les précipités soit considérablement abrégé, les pesées et les calculs doivent être faits pour chaque dosage séparément.

Un dosage fait par la méthode volumétrique exige de huit à dix minutes, et ce gain de temps, en comparaison avec le temps exigé par l'autre méthode, constitue un grand avantage là où l'on a à effectuer plusieurs dosages.

Des dosages parallèles ont été faits par la méthode volumétrique et la méthode gravimétrique en vue de déterminer jusqu'à quel point sont comparables entre eux : 1° les résultats fournis par une seule et même méthode dans deux dosages consécutifs; et 2° ceux obtenus dans le dosage d'un sucre par les deux méthodes différentes.

---

(1) L'action réductrice de la saccharose doit être expliquée par ce fait que la saccharose en solution alcaline se transforme partiellement en sucre interverti. L'étendue de cette action dépend, en premier lieu, du degré de l'alcalinité de la solution, et ensuite de la durée de l'ébullition, de la quantité de substance employée et dela proportion de sucre interverti primitivement contenu dans la saccharose (E. Preuss, *Zeitschrift d. V. f. R.*, 1888, n° 391, p. 730).

(2) Herzfeld, *Zeitschrift*, etc.. novembre 1885, p. 1008.

I

Dosages parallèles par la méthode volumétrique.				Dosages parallèles par la méthode gravimétrique.			
1	6.06 6.13	5	5.26 5.26	1	2.58 2.66	6	9.18 9.25
2	15.40 15.60	6	5.13 5.08	2	5.16 5.14	7	4.80 4.85
3	6.29 6.29	7	2.08 2.10	3	4.92 4.86	8	8.75 8.65
4	3.23 2.94	8	2.56 2.58	4	6.64 6.49	9	6.19 6.26
				5	6.04 6.02		

Ces dosages faits en partie par un seul et même, en partie par différents expérimentateurs, prouvent avec certitude que les résultats fournis par *chacune* de ces deux méthodes sont constants. Voici les résultats obtenus dans l'autre série d'expériences :

II

Sucre interverti.

Échantillons.	Méthode volumétrique pour 100.	Méthode gravimétrique. pour 100.	Différences pour 100.
Sucre raffiné.......	6.25	6.33	0.13
Sucre raffiné.......	9.52	9.55	0.03
Sucre raffiné.......	10.00	10.13	0.13
Sucre raffiné.......	5.02	4.80	0.22
Sucre raffiné.......	8.13	7.87	0.26
Sucre raffiné.......	9.00	8.75	0.25
Sucre de mélasse ...	3.23	3.18	0.05
Sucre Pernambuco ..	4.87	4.83	0.04
Sirop.............	27.77	28.04	0.27

La plus grande différence, 0.27 pour 100, a été trouvée dans le cas d'un sirop, différence qui est moins grande que celle qui a été observée dans deux dosages consécutifs de cet échantillon par la méthode gravimétrique.

Le fait que le défaut tant de fois dénoncé de cette méthode — la réduction de la liqueur de Fehling par la saccharose — n'est pas aussi grand qu'on le prétend, ressort clairement des expériences suivantes :

Six échantillons de sucre de betterave qui, essayés avec du bleu de méthyle, ont donné la réaction du sucre interverti, ont été soumis à l'analyse quantitative par la méthode de Herzfeld.

N° 1 a réduit........................	17	milligrammes de cuivre.
N° 2 —	43	—
N° 3 —	15	—
N° 4 —	27	—
N° 5 —	15	—
N° 6 —	20	—

50 milligrammes de cuivre correspondent à 0.05 pour 100 de sucre interverti. Ainsi, dans tous ces échantillons, la quantité de sucre interverti était inférieure à 0.05 pour 100.

40 grammes de chaque sucre ont été dissous dans 100 centimètres cubes d'eau et soumis à l'analyse volumétrique. *Dans aucun cas*, il n'a été précipité la moindre trace d'oxyde cuivreux, quoique de 75 à 86 centimètres cubes de chaque solution de sucre fussent employés, et l'analyse suivît la marche régulière.

Mon opinion, basée sur plusieurs années d'expérience, est que la méthode de Fehling, bien qu'elle ne soit nullement au-dessus de toute critique, est suffisamment pratique et exacte pour répondre aux exigences du travail routinier. Sur la méthode gravimétrique de Meissl elle possède le grand avantage d'être expéditive; six à huit dosages volumétriques peuvent être effectués dans l'espace de temps nécessaire pour un seul dosage gravimétrique. A. B.

ACIDE SALICYLIQUE ARTIFICIEL

MÉTHODES POUR DOSER LES ACIDES HOMOLOGUES SUPÉRIEURS QU'IL RENFERME

Par MM. Erwin E. Ewell et Albert B. Prescott.

(*The Pharmaceutical Journal and Transactions*, 27 octobre 1888.)

Des phénols homologues résultant de la distillation du goudron de houille, le premier terme est le principal élément constitutif de l'acide phénique ordinaire, mais on sait que celui-ci renferme également les termes supérieurs de cette série. L'acide salicylique étant en majeure partie fabriqué avec de l'acide phénique par le procédé de Kolbe (1), on se demande naturellement quelles sont les transformations que subissent les phénols supérieurs de l'acide phénique employé dans cette fabrication. Biederman et Pike (2) constatèrent le fait suivant : lorsque les phénols supérieurs de l'acide phénique sont traités comme ils le sont dans le procédé de Kolbe, ils se transforment dans les homologues de l'acide salicylique, les crésols se convertissent dans les acides hydroxytoluiques (C^7H^6.OH.COOH) et les dylénols dans les acides hydroxyxyléniques (C^8H^8.OH.COOH) exactement de la même manière que le phénol proprement dit se sransforme en un acide hydroxybenzoïque (3).

La présence, dans l'acide salicylique du commerce, de quelques acides autres que le vrai acide salicylique (acide orthohydroxybenzoïque), fut découverte en 1878 par M. Williams (4). Il trouva que le sel calcique de l'acide salicylique importé en Angleterre était beaucoup plus soluble dans l'eau que ne devait l'être le salicylate de chaux. En neutralisant par du carbonate de chaux une solution aqueuse chaude de cet acide, laissant cristalliser le salicylate de chaux aussi complètement que possible et acidulant ensuite la liqueur mère, il obtint à l'état libre l'acide inconnu. Dans quelques propriétés physiques l'acide obtenu se distinguait également de l'acide salicylique et des deux autres acides orthohydroxybenzoïques. Mais dans ses propriétés chimiques fondamentales, il présentait une grande analogie avec l'acide salicylique et les isomères de celui-ci. L'acide mis en liberté des cristaux purifiés du sel calcique fut trouvé identique sur tous les points à l'acide salicylique pur. M. W. Williams en tira la conclusion que le meilleur acide salicylique du commerce contenait de 15 à 25 pour 100 d'un acide étranger.

Depuis cette époque, cette question fut très peu étudiée. En 1883, le docteur Squibb (5), crut pouvoir affirmer que « les meilleurs échantillons de l'acide salicylique bien cristallisé du commerce contiennent de 4 à 5 pour 100 de quelque chose qui n'est pas de l'acide salicylique. »

---

(1) Kolbe, 1874. *Journal für Praktische Chemie* [2], 10, p. 89; *Journal of the Chemical Society*, vol. 28, p. 260; Watt's, *Dict. Chem.*, 7, p. 1065; *Proceedings of the American Pharmaceutical Association*, 23, p. 463; Schmitt, *Journ. f. Prakt. Chem.*, 31, p. 397; *Journ. Chemic. Society*, 48, p. 982; *Pharmaceutic. Journ.*, 3e série, p. 42.

(2) *Berichte d. Deutsch. Chem. Ges.*, vol. 5, p. 323.

(3) Le composé *ortho* C^6H^4. OH. COOH (1,2).

(4) *Pharmaceutical Journal* [3], 8, p. 785; *Proceed. Am. Pharm. Assoc.*, 26, p. 536.

(5) *The Ephemeris*, novembre 1883, p. 411.

L'action physiologique et thérapeutique des acides homologues contenus dans l'acide salicylique médicinal, mérite d'être étudiée avec le plus grand soin, attendu que ce médicament est administré en grandes doses et que les effets que celles-ci produisent sont quelquefois très variables.

I

MÉTHODE BASÉE SUR L'ACIDIMÉTRIE.

Les poids moléculaires des acides homologues diffèrent entre eux par $CH^2 = 13.97$, en proportion arithmétique. Ainsi nous avons :

Acide salicylique (hydroxybenzoïque), $C^6H^4.OH.COOH = 137.67$;
Acides hydroxytoluiques, $C^7H^6.OH.COOH = 151.64$;
Acides hydroxyxyléniques, $C^8H^8.OH.COOH = 145.61$.

Pour se saturer et former des sels monobasiques, ces acides exigent les quantités suivantes d'une solution normale d'alcali étendue de 100 fois son volume d'eau $\left(\frac{n}{100}\right)$:

1 gramme d'acide salicylique exige..........	726.3 centimètres cubes.
— hydroxytoluique.........	659.4 —
— hydroxyxylénique.........	603.8 —

Pour mettre à profit la méthode acidimétrique, on a admis que les acides hydroxytoluiques $C^8H^8O^3 = 161.64$ représentent à peu près exactement les acides totaux dont les poids moléculaires se rangent entre le poids moléculaire du produit du commerce et celui de l'acide salicylique pur (137.67). Cette manière de voir peut être justifiée par ce que l'acide phénique ne contient qu'une très petite quantité de xylénols.

Ceci admis, *la puissance de saturation de l'acide salicylique du commerce* fabriqué avec de l'acide phénique, doit indiquer la teneur de l'échantillon en acides homologues. Dans le tableau suivant se trouvent les données nécessaires pour effectuer les calculs :

Pour 1 gramme d'acide soumis à l'essai.	Puissance de saturation.
Acide salicylique absolu.....................................	726.3cc d'alcali $\frac{n}{100}$
— additionné de 5 pour 100 d'acide hydroxytoluique..	723.0 —
— — 10 — — ...	719.6 —
— — 15 — — ...	716.3 —
— — 20 — — ...	712.4 —
— — 25 — — ...	709.5 —

Dans la détermination de la puissance de saturation de l'acide salicylique et de ses homologues, on peut se servir de la potasse et de la soude, les solutions types $\left(\frac{n}{100}\right)$ de celles-ci agissant également bien sur les acides en question. Comme indicateur, on emploie le phénol-phtaléïne qui donne de très bons résultats.

Le dosage se fait comme il suit :

On prend 0 gr. 20 environ de l'acide qu'il s'agit d'essayer, on fait sécher à 65°, ou au-dessous, jusqu'à poids constant, on pèse exactement et on place dans un gobelet d'un demi-litre de capacité. On ajoute plusieurs gouttes de la solution alcoolique de phénol-phtaléine et on verse au moyen d'une burette la solution $\left(\frac{n}{100}\right)$ d'alcali, en remuant continuellement, jusqu'à ce que la réaction touche à sa fin. On place ensuite le gobelet sur le filet d'un bec à gaz et on chauffe pendant un espace de temps suffisant pour compléter la dissolution de l'acide, mais sans porter le liquide à l'ébullition. Après avoir retiré la flamme, on rince les parois du gobelet avec une petite quantité d'eau distillée, on titre exactement et on lit sur la burette la quantité de solution alcaline employée.

Soit p, le poids de l'acide essayé, n le nombre de centimètres cubes de solution alcaline employée et x le nombre de centimètres cubes nécessaires pour saturer 1 gramme d'acide.

On a alors :

$$p : 1000 = n : x$$

D'où:

$$x = \frac{1000 \times n}{p}$$

On cherche dans le tableau ci-dessus le nombre dont s'approche le nombre obtenu dans le calcul et on voit immédiatement quelle est la teneur de l'acide salicylique essayé en acides homologues.

La dessiccation jusqu'à poids constant de l'acide salicylique doit être effectuée à la température de 65°. A 70° et 75°, il se produit toujours une perte de substance assez considérable pour être enregistrée par la balance. Une portion de l'acide purifié de l'huile de Wintergreen, placée entre deux verres de montre et chauffée à 115°, a donné un sublimé de cristaux incolores bien développés. En solution aqueuse il subit une perte, étant soumis à l'ébullition sous la pression atmosphérique.

La méthode acidimétrique qui vient d'être décrite a été vérifiée sur un échantillon d'acide purifié, échantillon préparé à cet effet comme le prescrit Williams (1) :

On a saponifié par une solution de potasse caustique un once d'huile de wintergreen. On a laissé refroidir le liquide et acidulé par de l'acide chlorhydrique. On a fait cristalliser le précipité quatre fois dans l'eau bouillante, filtré la solution chaude à travers du charbon animal pur et on a finalement fait recristalliser deux fois dans l'alcool. La moyenne des nombres obtenus dans plusieurs dosages de cet acide salicylique purifié concordait avec le nombre calculé, 726 cent. cubes 3 de solution alcaline $\left(\frac{n}{100}\right)$ pour 1 gramme d'acide.

Un échantillon d'acide salicylique du commerce a donné, dans quatre dosages, la moyenne de 714 cent. cubes 3, ce qui correspondait à une teneur de 15 à 20 pour 100 en acides homologues.

Quand on fait les dosages avec assez de soin et qu'on emploie des appareils vérifiés, la méthode acidimétrique peut déceler des quantités d'acides hydroxytoluiques qui ne descendent pas au dessous de 4 à 5 pour 100, ce qui peut être considéré comme un résultat très satisfaisant.

II

MÉTHODE BASÉE SUR LA TRANSFORMATION EN PHÉNOLS.

Lorsque l'acide salicylique et ses homologues sont soumis à la distillation sur de la chaux, ils se transforment dans leurs phénols respectifs, la chaux s'assimilant les éléments de l'oxyde de carbone pour se transformer en carbonate de chaux.

En se basant sur cette réaction, on a cherché à déterminer la composition de l'acide salicylique d'après celle des phénols formés. A cet effet, on ajoute aux produits de la distillation de l'acide salicylique du commerce leur volume d'une solution à 9 pour 100 de soude caustique et on note le nombre de volumes d'eau qu'il faut ajouter pour produire un commencement de précipitation (2).

Des expériences ont été faites avec des mélanges d'acide crésylique et d'acide phénique de bonne qualité pour obtenir les limites de dilution qui correspondent à chaque addition de 5 pour 100 de crésol ou mélange.

Un acide crésylique du commerce d'une densité de 1.04 a donné des résultats si

(1) *Pharmaceut. Journ.*, 3e série, 8, p. 785.

(2) A.-H. Allen, *The Analyst*, 3, p. 321; Allen's, *Commercial organic Analysis*, p. 551; Lunge, *Coaltar Distillation*, p. 63.

probants qu'on l'a considéré comme représentant à peu près exactement le crésol. Pour le phénol, on a pris un échantillon du meilleur acide phénique du commerce avec une quantité d'eau exactement suffisante pour le dissoudre. En mélangeant ces produits imparfaitement purs, on a obtenu des données préliminaires consignées dans le tableau suivant :

Volume du crésol dans le produit de distillation. — pour 100	Poids calculé des acides hydroxytoluiques distillés. — pour 100	Volumes d'eau ajoutés après addition de la solution de soude à 9 pour 100. —
5	4.9	6.7
10	9.8	6.0
15	14.8	5.25
20	19.8	4.5
25	24.7	4.0
30	29.7	3.6
35	34.7	3.3
40	39.7	3.1
45	44.7	2.8
50	49.7	2.6

La transformation de l'acide salicylique dans les phénols correspondants s'effectue comme il suit :

15 grammes d'acide et même quantité de chaux sont bien séchés et triturés ensemble, le mélange est introduit dans une cornue de verre et rapidement distillé. On recueille la portion distillée dans un récipient bien refroidi. Pour accélérer la distillation, on peut ajouter au contenu de la cornue son volume de limailles de fer sèches. La distillation terminée, on liquéfie le produit en ajoutant une quantité suffisante d'eau.

L'échantillon de l'acide salicylique du commerce essayé par la méthode acidimétrique, a été transformé en phénols et essayé comme il a été dit plus haut.

Cinq volumes d'eau ont été employés pour produire une précipitation visible, ce qui, suivant le tableau ci-dessus, indiquait une proportion d'acides toluiques entre 14.8 et 19.8 pour 100. Ce résultat s'accordait substantiellement avec celui obtenu par la méthode acidimétrique.

Il est évident qu'une méthode basée sur la transformation de l'acide salicylique en phénols peut être rendue efficace pour doser les acides homologues contenus dans l'acide salicylique du commerce, et les résultats qu'elle fournirait seraient probablement plus exacts que ceux obtenus dans la méthode acidimétrique.

III

MÉTHODE DE WILLIANS BASÉE SUR LA SOLUBILITÉ DES SELS CALCIQUES DES ACIDES HOMOLOGUES.

Cette méthode, mentionnée au commencement de cet article, est la seule méthode pour doser les acides homologues contenus dans l'acide salicylique qui ait été connue des auteurs et ils l'ont étudiée avec le plus grand soin. L'opération, telle que la décrit Williams, a été répétée trois fois. Les produits de chaque opération, c'est-à-dire l'acide salicylique supposé pur, d'une part, et les acides homologues censés être exemps d'acide salicylique, d'autre part, ont été dosés par la méthode acidimétrique.

Dans chacune des trois opérations, l'acide salicylique extrait du salicylate de chaux, était en excellents cristaux, et dans chaque cas l'acidimétrie a donné des nombres correspondant à l'acide salicyique pur. La liqueur mère, traitée comme il a été indiqué plus haut pour séparer les acides homologues (1), a fourni un acide ressemblant à

(1) L'acide non salicylique a ordinairement été désigné au singulier, et il se peut qu'un seul acide homologue se trouve dans le produit du commerce. Mais, comme il existe trois acides hydroxytoluiques

celui décrit par Williams, mais différant considérablement dans ses propriétés physiques de l'acide salicylique.

L' « acide homologue », soumis à l'acidimétrie a donné pour un gramme de substance [I], 705 centimètres cubes [II], 699 centimètres cubes et [III] 697 centimètres cubes de la solution alcaline $\left(\frac{n}{100}\right)$. La moyenne était de 700 cent. cubes 3. Cette moyenne prouve que « l'acide homologue » contenait encore 61 pour 100 d'acide salicylique, sur 39 pour 100 d'acides hydroxytoluiques. Dans le troisième dosage, où la séparation de l'acide salicylique a été poussée plus loin, « l'acide homologue » contenait encore plus de 50 pour 100 d'acide salicylique.

Il en résulte que la méthode de Williams, à moins d'être considérablement modifiée, est peu appropriée au dosage exact des acides homologues contenus dans l'acide salicylique.

A. B.

LE CONTROLE OFFICIEL DES THERMOMÈTRES EN ALLEMAGNE

Le gouvernement de l'Empire d'Allemagne a étendu aux instruments de mesure des températures le contrôle qu'il exerce déjà, comme la plupart des gouvernements, sur les poids et mesures et sur les instruments destinés à indiquer les hautes pressions des chaudières à vapeur.

Ce contrôle n'est pas obligatoire ; il est spécialement destiné aux thermomètres pour l'usage médical, mais peut être appliqué à tous autres thermomètres remplissant les conditions réglementaires. Voici comment il s'exerce :

« La deuxième section (technique) de l'Institut impérial de physique technique est « chargée du contrôle des thermomètres d'après les règles suivantes :

« § 1er. — L'essai a pour but de vérifier l'exactitude des indications actuelles des « thermomètres. Il peut être certifié par un constat de vérification.

« § 2. — Les thermomètres présentés à la vérification doivent être construits en verre « enfermant du mercure. L'essai ne peut être étendu à des thermomètres construits « avec d'autres matériaux, que dans les limites indiquées ci-dessous, ou bien dans « certains cas spéciaux, si l'Institut impérial le juge opportun.

« § 3. — La vérification doit être limitée en principe aux seuls thermomètres à usage « médical ; les thermomètres à maxima en sont exclus.

« Voici les conditions que doivent remplir les thermomètres médicaux présentés à la « vérification :

« 1° Ils doivent être gradués en dixièmes de degré de l'échelle centésimale et mar- « quer au moins les températures comprises entre + 36 et + 42°. L'intervalle de 1° doit « avoir au minimum une longueur de 3 mill. 5;

« 2° La graduation ne doit présenter aucune irrégularité apparente à l'œil ; elle doit « être d'une lecture facile sur tout son parcours ;

« 3° Pour les thermomètres dont la graduation est posée sur une échelle indépen- « dante du tube thermométrique (thermomètres à manchon), l'échelle doit porter à la « hauteur du trente-huitième degré un trait apparent, gravé d'une façon également « apparente sur le tube à mercure, de manière que tout déplacement de l'échelle par « rapport au tube thermométrique puisse immédiatement être remarqué ;

---

isomères, sans parler des acides hydroxyxyléniques, il est bon de reconnaître leur existence en les désignant au pluriel.

Les points de fusion des acides hydroxytoluiques sont situés aux températures suivantes :

$C^6H^3.COOH.OH.CH^3$	(1, 2, 3)	160° centigrades
Id.	(1, 2, 4)	173° centigrades
Id.	(1, 2, 5)	151° centigrades

« 4° La graduation doit être marquée d'une manière indélébile, très apparente et « être accompagnée de la mention « centigrade » ou « centésimale » ;

« 5° Le verre doit porter en un endroit convenable un numéro d'ordre ; on peut y « graver également le nom du fabricant, une marque de fabrique, etc.

« 6° Les thermomètres à maxima doivent porter l'indication de cette qualité, etc. ;

« § 4. — L'essai pour un instrument dont l'échelle embrasse 14 divisions centésimales ou au-dessous comporte la comparaison d'au moins 3 points de l'échelle avec « les indications d'un thermomètre normal. Si l'échelle est plus étendue, le nombre des « essais comparatifs est multiplié suivant les besoins.

« § 5. — Si l'essai fait constater que les indications d'un thermomètre ne diffèrent « pas de plus de 0°,2 en plus ou en moins de celles du thermomètre normal, il est « établi un procès-verbal de la vérification d'après un numéro d'ordre reproduit par « gravure sur le verre de l'instrument, à côté d'une estampille (aigle) ; le procès-verbal « indique l'erreur observée au moment de la vérification.

« § 6. — Les thermomètres à usage médical pour lesquels est réclamé en même « temps que le procès-verbal de vérification un *certificat légalisé* (Beglaubigungsschein) « doivent, outre les conditions indiquées dans les §§ 1 à 5 ci-dessus, remplir encore « les conditions suivantes :

« 1° La limite inférieure de leurs graduations ne doit pas dépasser + 20°, leur limite « supérieure + 50°. Aux environs du point 0 qui doit être situé sur la tige capillaire, « il doit exister une graduation de contrôle allant au moins de — 0°,3 à + 0°,3 ;

« 2° Le thermomètre doit être scellé par fusion à la partie supérieure, et celle-ci ne « doit pas être masquée par une capsule ou tête quelconque, l'extrémité du tube capillaire restant bien apparente.

« § 7. — Outre les essais du § 4, les thermomètres légalisés seront examinés au « point de vue des déplacements futurs du 0 : à cet effet, ils seront soumis pendant « 20 jours à un chauffage soutenu et, durant cet intervalle de temps, on vérifiera au « moins trois fois le déplacement du 0. Le procès-verbal légalisé mentionnera ces opérations et formulera des conclusions sur l'erreur probable dont seront affectées par « la suite les indications de l'instrument.

« § 8. — Pour obtenir la légalisation, les indications d'un thermomètre ne doivent « pas différer de 0°,15 en dessous et de 0°,05 en dessus de la température du thermomètre normal.

« Outre les signes indiqués au § 5 ci-dessus, le thermomètre légalisé portera la date « de la vérification, l'aigle sera entouré d'un ovale et sur le réservoir du thermomètre « sera gravée une étoile à 5 branches.

« Le certificat délivré sous le même numéro d'ordre indiquera l'erreur observée au « moment de la vérification et celle dont l'instrument est susceptible par la suite. Il « donnera la situation actuelle du 0 et indiquera en centièmes de degrés les erreurs « observées aux degrés de l'échelle qui auront été vérifiés, etc., etc. »

Les extraits ci-dessus suffisent à donner une idée de l'esprit dans lequel a été institué le contrôle thermométrique en Allemagne.

Bien que, dans la suite du décret dont on vient de lire la première partie, soient exposées les règles applicables à la vérification de tous thermomètres à usages scientifiques ou industriels, on voit que c'est principalement pour mettre entre les mains des médecins des instruments sérieux et sûrs que le gouvernement allemand a pris ces mesures. La vérification n'est pas obligatoire, nous l'avons dit ; cependant il est probable que le corps médical profitera de la facilité qui lui est offerte pour le contrôle de cet instrument dont les indications lui fournissent de si précieux éléments de diagnostic. Les frais d'ailleurs sont peu considérables ; ils ne dépassent pas 1 fr. 25 pour chaque thermomètre.

L'utilité de cette mesure est d'ailleurs incontestable.

Si pour les usages industriels ou les recherches de laboratoire, il importe de posséder des thermomètres à indications précises, l'industriel ou le chimiste est toujours en

mesure d'instituer lui-même le contrôle des instruments dont il fait usage. Le médecin n'a pas cette facilité. Outre que les thermomètres médicaux n'offrent qu'une graduation peu étendue qui rarement descend jusqu'au point fixe 0, la vérification est infiniment plus délicate et ne peut se faire que par comparaison avec un thermomètre normal, instrument qui ne se trouve pas partout! Or s'il est des circonstances où les indications thermométriques acquièrent une importance majeure, n'est-ce pas précisément alors qu'elles peuvent asseoir ou égarer un diagnostic, sauver ou compromettre une existence humaine?

Un semblable contrôle ne serait pas inutile en France, où, comme nous avons pu nous en convaincre, les thermomètres médicaux que l'on trouve dans le commerce sont loin, en général, d'être des modèles de précision et d'exactitude.

CHOIX DE BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES ET SUR CEUX QUI S'Y RAPPORTENT

Année 1888. — Juillet.

PRODUITS CHIMIQUES.

— 190252. — 27 avril 1888, Kasalowsky, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Nouveaux filtres à sac.

— 190265. — 28 avril 1888, Lowe, représenté par Weil, rue des Petites-Écuries, 13, Paris. — Nouveau procédé de fabrication de l'acétate de plomb (sucre de Saturne) avec du plomb métallique.

— 190295. — 30 avril 1888, Schreiter, représenté par Lombard-Bonneville, rue de la Chaussée-d'Antin, 22, Paris. — Procédé de raffinage du camphre.

— 190314. — 1er mai 1888, Bradley, représenté par la Société Sauter et de Mestral, rue Baillif, 11, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication d'oxydes métalliques et dans les appareils employés à cet effet.

— 190325. — 1er mai 1888, André, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Système de nettoyeur automatique à jet d'eau, applicable aux filtres poreux et spécialement aux filtres *Chamberland*.

— 190344. — 1er mai 1888, Société Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Ce, représentée par les sieurs Freydier, Dubreuil et Janicot, rue de l'Hôtel-de-Ville, 31, Lyon. — Récupération de l'étain contenu dans les eaux de lavage des soies chargées au bichlorure d'étain.

— 190365. — 2 mai 1888, Varrall et Brisse, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système de filtre roulant, à débit simple ou double et réservoir à pression.

— 190458. — 7 mai 1888, Martin, représenté par Levasseur, rue d'Hauteville, 47, Paris. — Perfectionnement à l'effet de traiter ou augmenter en corps ou capacité le sulfate de baryte et autres sulfates et substances, et fabrication, avec ces matières ainsi traitées, de produits blancs, teints et colorés. (*Brevet anglais*.)

— 190500. — 8 mai 1888, Davidson, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnement dans les bouchons pour bouteilles et autres vases.

— 190566. — 12 mai 1888, Meister, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Nouveau procédé de décoloration et blanchiment des matières de toutes origines.

— 190674. — 19 mai 1888, Doring, représenté par Dieuaide, rue de la Banque, 18, Paris. — Innovation aux auges en bois destinées à recevoir les acides.

MATIÈRES COLORANTES, ENCRES.

— 190256. — 27 avril 1888, Worms, représenté par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé de fabrication de nouvelles matières colorantes.

— 190281. — 28 avril 1888, Chaudet, représenté par Fayollet, rue de Turbigo, 43, Paris. — Nouveau procédé d'obtention des composés azoïques bleus de l'aniline sur laines, soies, etc.

— 190535. — 11 mai 1888, Société Farbenfabriken vorm Frieder-Bayer et Ce, représentée par Dittmar, avenue de l'Opéra, 37, Paris. — Procédé de fabrication de nouveaux sulfo-acides.

— 190681. — 19 mai 1888, Williams, représenté par la Société Louis Gudman et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de matières colorantes. (*Brevet anglais.*)

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIBLES.

— 190547. — 11 mai 1888, Manet (les sieurs), représentés par Lanier, rue de Maubeuge, 92, Paris.— Nouvelle amorce électrique destinée à l'inflammation des mines et autres usages.

CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMERIE.

— 190268. — 28 avril 1888, Thompson, représenté par la Société Louis Gudman et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Savon perfectionné.

— 190273. — 28 avril 1888, Rodiger, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnement apporté à la fabrication du savon.

— 190297. — 30 avril 1888, Evans, représenté par la Société Matray, Schmittbuht et Ce, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Perfectionnements dans les appareils épurateurs destinés à extraire l'huile contenue dans les matières oléagineuses, au moyen d'un traitement par le naphte.

— 190331. — 1er mai 1888, Kortchelt, représenté par Fayollet, rue de Turbigo, 43, Paris. — Procédé pour l'obtention de la noline par la voie mécanique.

— 190632. — 16 mai 1888, Magrini, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Recette et procédés nouveaux de fabrication de savon.

— 190053. — 19 mai 1888, Crouzillac, à Grasse (Alpes-Maritimes). — Système d'emballages en osier à jour, applicable aux estagnons bidons métalliques.

ESSENCES, RÉSINES, CIRES, CAOUTCHOUC.

— 190280. — 28 avril 1888, Chaudet, représenté par Fayollet, rue de Turbigo, 43, Paris. — Application des huiles minérales chlorées au graissage.

— 190339. — 1er mai 1888, Thompson, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements aux dispositifs destinés à être attachés aux pots, burettes, etc., en vue de les remplir et de les vider.

— 190450. — 11 mai 1888, Rieth, représenté par les sieurs Freydier-Dubreuil et Janicot, rue de l'Hôtel-de-Ville, 31, Lyon. — Procédés à employer pour la réappropriation de barils de pétrole et appareils à ce destinés.

— 190486. — 8 mai 1888, Freulon, représenté par George, rue Payenne, 7, Paris. — Fermetures de sûreté pour bidons et burettes à pétrole, essence et autres liquides.

— 190601. — 15 mai 1888, Trives, rue Le Regrattier, 2, Paris. — Nouvelle cire à cacheter dite : *Cire souple japonaise.*

SUCRES.

— 190275. — 28 avril 1888, Loze, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Diffuseur noria.

— 190307. — 30 avril 1888, Loze, représenté par le même. — Râpe cossettes.

— 190382. — 3 mai 1888, Loze, représenté par le même. — Coupe-racines tangentiel.

— 190383. — 3 mai 1888, Maiche, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système d'appareil pour la concentration continue de toutes matières dans le vide.

— 190648. — 17 mai 1888, Derriey, avenue Philippe-Auguste, 81, 83 et 85, Paris. — Machine à produire des pastilles comprimées.

— 190688. — 19 mai 1888, Verra, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau système de matrice et de poinçon pour mouler le sucre à a presse.

— 190522, — 3 mai 1888, Mariolle-Pinguet, à Saint-Quentin. — Divers perfectionnements apportés à la construction des filtres-presses et formant dans leur ensemble un appareil nouveau.

BOISSONS.

— 190369. — 2 mai 1888, Knoop, représenté par les sieurs Biétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé et appareil pour remplir les bouteilles munies de bouchons à soupapes pour liquides contenant de l'acide carbonique.

— 190505. — 12 mai 1888. Delsart et Lemaire, route Saint-Amand, 35, à Anzin. — Système de tourille mécanique.

— 190670. — 17 mai 1888, Pailherey, né à Romans (Drôme). — Système de bouchage à levier pour les boissons et eaux gazeuses et les liquides ou matières susceptibles de fermentation.

— 190694. — 19 mai 1888, Nabias, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système d'entonnoir avertisseur dit : *Entonnoir autoclave.*

VIN, ALCOOL, ÉTHER, VINAIGRE.

— 190266. — 28 avril 1888, Société P. Bernard, Noel et Ce, rue Cels, 16, Paris. — Appareil purificateur de l'air s'introduisant dans les fûts en vidange, et obturateur des gaz se dégageant des alcools.

— 190352. — 4 mai 1888, Desmazières, à Haubourdin (Nord). — Appareil dit : *Réfrigérant chauffe-vins Desmazières.*

— 190360. — 2 mai 1888, Danvin, représenté par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Procédé et appareil d'épuration des phlegmes de distillerie.

— 190397. — 4 mai 1888, Michell, représenté par la Société Santer et de Mestral, rue Baillif, 11, Paris. — Procédé fumivore ayant pour effet l'économie du combustible.

— 190413. — 4 mai 1888, Société française des alcools purs, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé de purification des alcools bruts industriels au moyen des bisulfites et sulfites alcalins, dit : *Procédé Guignard.*

— 190438. — 5 mai 1888, Boilève, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Système de supports métalliques pour foudres.

— 190504. — 12 mai 1888, Delouvain, rue Henri IV, 27, à Reims. — Nouveau bouchon hermétique, destiné au bouchage des vins de champagne et tous autres liquides mousseux et gazeux.

— 190525. — 14 mai 1888, Courtier, à Thise (Doubs). — Fabrication de fûts cylindriques pour la conservation des vins et le contrôle du débit.

— 190531. — 11 mai 1888, Chenot, rue du Landy, 60, à Clichy (Seine). — Méthode de vinification.

— 190550. — 14 mai 1888, Waquier, rue de Wazemmes, 69, à Lille. — Disposition pour l'installation des pompes envoyant des liquides volatils aux appareils à distiller.

— 190576. — 14 mai 1888, Encausse, représenté par le sieur Maulvant, rue Richelieu, 15, Paris. — Système d'appareils destiné à diviser ou répartir, dans les liquides, les gaz ou vapeurs employés pour vieillir ou transformer ces liquides.

— 190665. — 18 mai 1888, Abelé, représenté par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Perfectionnements dans le traitement des vins de Champagne.

SUBSTANCES ORGANIQUES, ALIMENTAIRES ET AUTRES, ET LEUR CONSERVATION.

— 190272. — 28 avril 1888, Société Dauche et Ce, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau système de boîtes à conserves à ouverture facile.

— 190380. — 3 mai 1888, Moro, représenté par Emile Bert, rue de Rivoli, 57, Paris. — Procédé ponr prévenir la décomposition des substances organiques.

— 190405. — 4 mai 1888, Steenberg, représenté par la Société Louis Gudman et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Magasin pour la conservation du poisson.

— 190464. — 7 mai 1888, Société Gebruder Stollwerg, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Fermeture hermétique pour pots à conserves et autres.

— 190470. — 7 mai 1888, Magniez, représenté par Emile Bert, rue de Rivoli, 57, Paris. — Fabrication du chocolat comprimé.

— 190589. — 19 mai 1888, Brun et Robert, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Appareil réfrigérant à circulation aériforme.

TEINTURE, APPRÊT ET IMPRESSION.

— 190299. — 30 avril 1888, Lée (les sieurs) et Brasshaw, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouvel appareil à teindre la laine, le coton et autres matières fibreuses.

— 190417. — 4 mai 1888, Compagnie dite : The continental oxygène co limited, représentée par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé perfectionné pour le blanchiment de toutes matières.

— 190420. — 5 mai 1888, Boz, représenté par Corroyer, rue Damis, 26, Amiens. — Appareil hydro-insufflateur ou nouveau procédé de teinture par hydro-insufflation sur laine, sur soie, sur coton et sur tous les tissus en général.

— 190567. — 12 mai 1888, Scheurer et Forest, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé d'impression des plumes de parure.

— 190620. — 15 mai 1888, Bohrenger, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé et appareil pour teindre, laver et sécher les matières textiles, végétales ou animales et autres matières analogues.

— 190699. — 26 mai 1888, Société Désirée Curette et Ce, rue Nain, 11 *bis*, à Roubaix (Nord). — Fabrication d'un produit appelé *Ensimoléum*, destiné à ensimer les laines et supprimant le dégraissage.

— 190701. — 24 mai 1888, Monet, Grande-Route, 104, à Déville-les-Rouen (Seine-Inférieure). — Procédé de teinture en noir d'aniline sur coton.

FER ET ACIER.

— 190327. — 1er mai 1888, Parsons, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Perfectionnements apportés à la fabrication et aux appareils nécessaires à la fabrication de l'acier. (*Brevet anglais.*)

— 190492. — 8 mai 1888, Wells, représenté par Dumas, rue Saint-Georges, 29, Paris. — Procédé perfectionné et appareil pour la production d'un enduit préservateur de la rouille sur les surfaces en fer et en acier.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER.

— 190337. — 1er mai 1888, Weir, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans le mode de séparation ou d'extraction de l'aluminium ou ses composés des minerais ou autres substances, et dans les fondants ou appareils employés à cet effet.

— 190591. — 14 mai 1888, Manhès, représenté par les sieurs Freydier-Dubreuil et Janicot, rue de l'Hôtel-de-Ville, 31, à Lyon. — Traitement des minerais de nickel et de cobalt.

— 190592. — 15 mai 1888, Manhès, représenté par les mêmes. — Procédé d'affinage du nickel et du cobalt.

— 190647. — 17 mai 1888, Crane, représenté par la Société Louis Gudman et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Procédé pour garnir des substances métalliques et autres d'un vernis ou d'une pellicule de couleur uniforme ou agrémenté de dessins et d'un effet ornemental et protecteur.

— 190690. — 19 mai 1888, Koffler et Breden, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Poterie métallique perfectionnée.

CÉRAMIQUE.

VERRERIE.

— 190341. — 1er mai 1888, Schaffer et Schleher, représentés par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Nouveau procédé de préparer le verre, la porcelaine, les métaux et d'autres matières pour la corrosion.

— 190441. — 5 mai 1888, Société Johann Orbanek et Ce, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Diamant à couper le verre.

— 190502. — 8 mai 1888, Trémouron (les sieurs), représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouvel émail jaspé en relief et son application sur les ustensiles de ménage et autres en métal.

— 190660. — 18 mai 1888, Kuess, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé de préparation des couleurs vitrifiables sans feu.

PAPETERIE. — PATE A PAPIER.

— 190335. — 1er mai 1888, Lerch et Gelinée, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Etoffe d'emballage d'un nouveau genre et manière de la fabriquer.

— 190532. — 11 mai 1888, Debié, boulevard Saint-Michel, 16, Paris. — Système d'épurateur de pâtes à papier ou à carton, dit : *Epurateur universel.*

CUIRS ET PEAUX.

— 190611. — 28 avril 1888, Landaner, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé et appareil pour teindre le cuir.

— 190613. — Schneider, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements dans les machines pour épiler les peaux.

PUBLICATIONS NOUVELLES

La Clef de la science. — Explication des phénomènes de tous les jours, par BREWER et MOIGNO. Édition refondue, mise au courant de la science et augmentée d'un grand nombre de questions nouvelles, par M. Henry de Parville. Ce livre célèbre, qui a joui d'une popularité considérable et dont plus de 200,000 exemplaires ont été vendus sans épuiser son succès, avait néanmoins besoin d'être rajeuni. L'abbé Moigno, qui le revisait à chaque édition nouvelle, l'avait, dans ses derniers temps, bourré de questions religieuses. Il en avait fait une espèce de catéchisme et aurait fini par convertir *la clef de la science* en *clef du paradis.* Aujourd'hui une nouvelle ère de prospérité s'ouvre pour ce livre si intéressant, c'est une résurrection totale qui s'annonce avec le nouveau rédacteur de la *Clef de la science.*

Ajoutons que si M. de Parville a eu la bonne fortune d'attacher son nom à ce livre si populaire et de traiter avec le successeur de l'ancienne maison Renouard si digne de respect; de son côté, M. Henri Laurens ne pouvait rencontrer un savant plus intelligent, un meilleur vulgarisateur plus apprécié et plus aimé de ses lecteurs que M. H. de Parville.

C'est donc une petite fortune qui s'annonce et pour l'auteur et pour l'éditeur.

Ce volume, grand in-8 jésus vélin de plus de 400 pages, est enrichi de 250 illustrations qui n'existaient pas dans les anciennes éditions. Il est suivi d'une table très complète de 22 pages à deux colonnes qu'on lit avec autant d'intérêt que le texte auquel elle renvoie. — Prix : 10 francs, chez HENRI LAURENS, 6, rue de Tournon.

Librairie polytechnique BAUDRY et Cᵉ, 15, rue des Saints-Pères.

Traité pratique de la fabrication des cuirs et du travail des peaux, par A.-M. VILLON. 1 volume grand in-8 de 618 pages enrichi de nombreuses figures dans le texte.

« Le but de cet ouvrage, dit l'auteur dans sa préface, est de présenter sommairement et dégagé de toute influence, parti pris ou discussion, les procédés actuellement en usage dans les manufactures fabriquant économiquement de bons produits. »

Pour décrire avec clarté le tannage et le corroyage des peaux, nous avons divisé ce livre en 7 parties :

La première renferme les notions générales utiles à connaître sur les matières premières : 1° les peaux, leurs variétés et leurs manipulations; 2° le tanin et ses propriétés; 3° les matières tannantes et leur analyse.

La seconde contient toutes les opérations du tannage des cuirs forts, des cuirs à œuvre et des peaux diverses.

La troisième est consacrée au corroyage de toutes espèces de cuirs et peaux.

La quatrième est destinée aux tannages spéciaux tels que hongroyage, mégisserie, chamoisage, maroquin, parchemin, fourrures, cuirs artificiels, ainsi qu'au vernissage et à la dorure et argenture des cuirs.

La cinquième est spécialement consacrée à l'essai des cuirs et à l'importante question de la théorie du tannage, pour laquelle nous avons fait plus de 860 analyses qui nous ont demandé cinq années d'un travail assidu.

Dans la sixième, nous avons exposé les principales applications du cuir et nous avons donné un aperçu de la fabrication de chacun des articles importants en cuir, tels que courroies, chaussures, selles, harnais, équipement militaire, capotes de culture, ganterie, reliure, etc.

Enfin dans la septième, nous avons donné un aperçu général du commerce des cuirs et peaux dans le monde entier.

Traité théorique et pratique d'électrochimie, par Donato Tommasi, docteur ès sciences. — Électrolyse, galvanoplastie, dorure, argenture, nickelage, cuivrage, etc. — Électrométallurgie, affinage électrolytique des métaux. Application de l'électrolyse au blanchiment des matières textiles, à la rectification des alcools, etc. Analyse électrolytique. — L'ensemble de l'ouvrage comprendra un volume grand in-8° jésus de 1000 pages environ. — L'ouvrage paraîtra en quatre fascicules. — Prix de l'ouvrage en souscription : 25 francs. — Le premier fascicule a paru chez E. Bernard et Ce, rue de la Condamine, à Paris.

Librairie de FIRMIN DIDOT et Ce, 56, rue Jacob.

Les irrigations. — Tome Ier contenant les eaux d'irrigation et les machines, par A. Bonna, ingénieur civil, membre du Conseil supérieur de l'agriculture. 1 volume grand in-12 de 730 pages avec 192 figures dans le texte. Cet excellent volume fait partie de la Bibliothèque de l'enseignement agricole publiée sous la direction de M. A. Muntz. Six volumes de cette importante et utile publication sont en vente.

Libraie GEORGES MASSON, Éditeur, 120, boulevard Saint-Germain.

Les ballons et leur emploi à la guerre, par G. Espitallier, capitaine du génie, commandant de la 1re compagnie d'aérostiers. 1 petit volume in-12 de 22 pages avec planches et figures dans le texte. Prix : 1 fr. 50 c.

La solution des divers problèmes militaires présente un intérêt à la fois scientifique et patriotique. Nul n'était mieux placé pour traiter avec compétence ce sujet complexe que le savant commandant de la 4e compagnie d'aérostiers. Il l'a fait en excellents termes, et le style toujours sobre, clair et précis de l'auteur n'est pas un des moindres charmes de ce petit opuscule.

Le volume que publie M. Espitallier n'est nullement un traité didactique aride et hérissé de formules; c'est un ouvrage de vulgarisation, d'autant plus utile que l'exactitude des principes qu'on y trouve exposés est incontestable.

Formulaire pratique de l'électricien, par E. Hospitalier, ingénieur des arts et manufactures, professeur à l'École de physique et de chimie industrielle de la ville de Paris, rédacteur en chef de l'*Électricien*, 1 volume in-32 de 532 pages, richement cartonné, 7e année, 1889.

Librairie GAUTHIER-VILLARS et fils, 55, quai des Grands-Augustins.

L'Annuaire du Bureau des Longitudes pour 1889 vient de paraître.

Outre les renseignements pratiques qu'il contient chaque année, l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1889 renferme des articles dus aux savants les plus illustres sur les monnaies, la statistique, la géographie, la minéralogie, etc., enfin les notices suivantes : *Sur les quatre sessions de l'Association géodésique internationale à Paris, Berlin, Nice et Salzbourg*; par H. Faye. — *Sur la mesure des masses en astronomie*; par F. Tisserand. — *Une expédition au massif du mont Blanc*; par J. Janssen. — *Une ascension au pic de Ténériffe;* par Bouquet de la Grye. — *Discours prononcé à l'inauguration de la statue d'Ampère à Lyon;* par A. Cornu. — *Revue des principaux travaux du Bureau des Longitudes en* 1888; par le secrétaire. In-18 de IX-830 pages, avec 2 cartes magnétiques. (Paris, Gauthier-Villars et fils, 1 fr. 50 c.).

Les levers photographiques et la photographie en voyage, par le Dr Gustave Le Bon, chargé par le ministère de l'instruction publique d'une mission archéologique dans l'Inde, officier de la Légion d'honneur, etc. — 2 vol. in-18 jésus, avec 59 figures dans le texte; 1889. Prix : 5 francs.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME III[e]. — I[re] PARTIE

Livraison 567 MARS Année 1889

BLANCHIMENT DES TISSUS DE COTON

MÉMOIRE SUR LA SAPONIFICATION DES CORPS GRAS EN PRÉSENCE SUR LES TISSUS

SUIVI DE QUELQUES OBSERVATIONS SUR L'ACTION EXERCÉE PAR LES OPÉRATIONS DU BLANCHIMENT SUR LES OXYDES DE DIFFÉRENTS MÉTAUX PRÉALABLEMENT FIXÉS SUR LES FIBRES

Communication faite à la Société industrielle de Mulhouse dans sa séance du 25 avril 1888

par M. ALBERT SCHEURER.

(Extrait du *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.*)

AVANT-PROPOS

Parmi les nombreuses questions qui se rattachent à l'étude du blanchiment des tissus de coton destinés à l'impression, la saponification des corps gras par l'action des lessives occupe une place importante, et le nombre restreint des travaux consacrés à l'examen de ces réactions m'a donné l'idée de réunir les quelques observations que j'ai été à même de faire sur ce sujet.

Un coup d'œil rétrospectif sur l'histoire du blanchiment au sel de soude précède mes expériences et leur sert d'introduction. Les études qui suivent portent sur la mesure des temps exigés par la saponification de certains corps gras sous l'influence de divers alcalis caustiques ou carbonatés et sous celle du savon de résine.

L'examen du dégraissage des taches de pétrole amène une théorie de la saponification des corps gras en présence sur le tissu. Enfin, cette étude se termine par une série d'expériences destinées à mettre en lumière l'action de la lessive de chaux.

Je me suis permis d'ajouter à ce travail quelques considérations relatives au nouveau système de blanchiment de Mather et Platt. Ne disposant pas de l'appareil qui donne à ce procédé une très grande partie de sa valeur, il ne m'a pas été possible de contrôler par des opérations faites en grand les conclusions que j'ai tirées d'un certain nombre d'essais de laboratoire. On voudra bien en tenir compte.

Thann, le 1[er] mars 1888. ALBERT SCHEURER.

Origines du blanchiment au sel de soude.

Avant l'année 1837 tous les tissus de coton destinés à l'impression étaient blanchis à la soude caustique.

En 1839, le blanchiment au carbonate de soude ou de potasse s'était substitué dans tous les pays à l'ancien procédé. Il s'était passé, entre ces deux dates, un fait des plus importants dans l'histoire du blanchiment. Les anciennes méthodes, basées bien plus sur des traditions que sur des expériences rationnelles, avaient fait place à un procédé scientifique qui avait trouvé à Mulhouse sa forme définitive appuyée sur une théorie chimique.

Les mémoires d'Achille Penot et d'Edouard Schwartz indiquent les préoccupations qui régnaient avant cette époque parmi les blanchisseurs. L'impossibilité d'obtenir un blanc régulier satisfaisant par un bon dégraissage aux exigences de l'impression et de la teinture devenait une gêne intolérable dans une industrie qui entrevoyait un avenir de production et cherchait à se développer. Son essor se trouvait menacé dans la base même de la fabrication, et la question devenait brûlante lorsque le nouveau procédé fit son apparition sous le nom de « procédé américain ».

L'historique de cette innovation ressort des travaux et mémoires parus entre les années 1829 et 1839 dans les Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse.

Voici la liste de ces publications :

1829. Mémoire d'Achille Penot sur le blanchiment du coton ;
1835. Mémoire d'Edouard Schwatz sur le blanchiment du coton ;
1835. Rapport d'Auguste Scheurer-Rott sur le mémoire d'Edouard Schwartz;
1837. Lettre de Dana ;
1837. Rapport d'Auguste Scheurer-Rott sur cette lettre ;
1839. Rapport fait par le comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse pour constater la supériorité du blanchiment indiqué dans les pages 280 et suivantes du dixième volume des Bulletins de la Société industrielle, lu à la séance du 18 décembre 1839 par Edouard Schwartz. (*Voir ce rapport à la fin de ce mémoire.*)

D'autre part, un travail fort intéressant avait paru en 1834 dans les Bulletins de la Société d'agriculture, sciences et belles-lettres du département de l'Aube. Il est dû à la plume d'un industriel de premier ordre, M. Gréau aîné, et porte l'empreinte d'un esprit scientifique qui fait honneur à l'industrie de cette époque, mais il ne s'occupe que du blanc d'apprêt.

Le rapport fait en 1839 par le comité de chimie, pour constater la supériorité du nouveau procédé, indique qu'alors, grâce à ce procédé, l'industrie était sortie des difficultés journalières qui s'opposaient à une fabrication sûre et que les recherches décrites dans les mémoires cités plus haut avaient donné la solution d'un problème dont la gravité était universellement reconnue.

La méthode de blanchiment qui résulte des travaux insérés dans nos bulletins ne mit pas six mois à passer en Ecosse, où elle fut immédiatement appliquée avec succès, preuve indiscutable de sa valeur et de sa nouveauté.

Dans ses parties essentielles, le procédé consistait en une lessive de chaux suivie d'un acidage en acide chlorhydrique et d'un certain nombre de lessives de sel de soude (carbonate caustique) variant avec la qualité du blanc qu'on voulait obtenir.

Son mérite résidait à la fois dans le dégraissage radical qu'il permettait d'atteindre immédiatement après la première lessive au sel de soude et dans la suppression des lessives en soude caustique, d'autant plus dangereuses au point de vue des affaiblissements qu'on les répétait plus souvent.

Les lessives subséquentes amélioraient le blanc, mais ne jouaient plus aucun rôle dans le dégraissage.

Le problème de la saponification intégrale des corps gras, dont la présence, comme le dit Edouard Schwartz dans son rapport, n'avait cessé d'être la terreur des fabricants d'indiennes, était définitivement résolu (*Voir la pièce annexée à la fin du mémoire*).

Mais un nouveau perfectionnement ne tarda pas à s'ajouter à ce procédé : l'usage du savon de colophane — et il est étonnant qu'on ignore la date précise de son introduction en Alsace (1) — permit, tout en réduisant dans une forte proportion le nombre des lessives, de pousser le *blanc* à un degré de qualité supérieure.

La lessive au savon de résine est généralement considérée comme le plus grand perfectionnement introduit, depuis le commencement du siècle, dans l'industrie du blanchiment. Le dictionnaire de Wurtz résume fort bien l'opinion généralement répandue sur ce sujet; nous en extrayons les lignes suivantes :

« Le seul progrès que nous puissions signaler est la découverte et l'application du « savon de résine, dont l'introduction date de 1836, et qui présente des avantages « nombreux et très importants. »

Cette opinion n'est pas juste.

L'application du savon de résine n'a pas remplacé, purement et simplement, le procédé alors en usage, elle ne l'a même pas modifié dans ses parties essentielles : son rôle s'est borné à celui d'un adjuvant très utile, très économique et très efficace. L'introduction du savon de résine n'a donc pas créé le procédé de blanchiment employé, récemment encore, à l'exclusion de tout autre, pour le blanc de l'impression. Le procédé existait, il était rationnellement établi et résultait des conclusions que M. Aug. Scheurer-Rott avait tirées des expériences publiées dans son rapport sur la lettre de M. Dana.

Ce point mérite quelques éclaircissements ; les Bulletins de la Société industrielle vont les fournir.

En 1835, M. Edouard Schwartz tirait, d'une série d'expériences, la conclusion que *la lessive de chaux est à rejeter*, étant inefficace comme dissolvant des corps gras, et qu'elle est même nuisible chaque fois qu'elle n'a pas été suivie d'un acidage. Les lessives ultérieures avaient, suivant l'usage de cette époque, été faites à la soude caustique.

En 1837, M. Dana, chimiste de la fabrique d'indiennes de M. J.-D. Prince, à Lowel, près Boston, contesta cette assertion dans une lettre adressée à la Société industrielle de Mulhouse, prétendant qu'au contraire la lessive de chaux est l'agent le plus sûr contre les taches de graisse.

M. Aug. Scheurer-Rott, chargé de faire un rapport sur le contenu de cette lettre, s'exprime de la façon suivante :

« Le fait nouveau auquel ce résultat est dû *n'a pas été observé par M. Dana*, il con- « siste dans l'emploi du carbonate de potasse substitué à la soude caustique générale- « ment employée.

« L'action des carbonates alcalins diffère de celle des alcalis caustiques : le carbo- « nate de potasse, donné après une lessive de chaux, enlève les taches de graisse qui « résistent à la soude ou à la potasse caustiques. »

Suivent des expériences faites par le rapporteur et dont voici les conclusions :

« 1° Quand la lessive de sel de soude n'est pas précédée d'un lessivage en chaux, « les résultats sont moins bons qu'avec la soude caustique ;

(1) Je tiens de M. Camille Kœchlin et de M. Gustave Schæffer le renseignement suivant : la lessive au savon de colophane a été introduite en Alsace par M. Daniel Kœchlin-Schouch, qui l'avait vu employer en Angleterre vers 1840, et c'est dans la fabrique de Pfastadt que M. Hæffely en fit, dans notre pays, la première application. — Il est certain qu'en 1839 l'emploi du savon de résine n'était pas connu en Alsace, car M. Edouard Schwartz en eût certainement fait mention dans son rapport.

« 2° La lessive au sel de soude précédée d'une lessive de chaux donne des résultats « supérieurs à ceux qu'on obtient par la lessive en soude caustique précédée d'une « lessive de chaux;

« 3° Un échantillon chargé de taches de graisse, soumis successivement à une lessive « de chaux et à une lessive de carbonate de soude, donne lieu, lorsqu'on le passe dans « un acide, à un dégagement d'acide carbonique dénotant la présence de carbonate de « chaux.

« Il y a donc eu, entre le sel et le savon de chaux, une double décomposition à « laquelle la soude caustique ne pourrait donner lieu;

« 4° *Le bouillissage en chaux est donc la base du blanchiment au sel de soude.* »

M. Scheurer-Rott propose, pour compléter le blanchiment au sel de soude, de faire suivre la lessive de chaux d'un acidage en acide chlorhydrique :

« L'acidage devra se faire de préférence au moyen de l'acide chlorhydrique, dont le « sel de chaux est soluble. »

Il appartient donc à M. Aug. Scheurer-Rott d'avoir expliqué les résultats que M. Dana croyait en contradiction avec les expériences de M. Edouard Schwartz, d'avoir fait la théorie du blanchiment au sel de soude; d'avoir démontré que la lessive de chaux est la base de ce mode de blanchiment et d'avoir complété ce procédé par l'adjonction de l'acidage en acide chlorhydrique après la lessive de chaux.

Un système rationnel de blanchiment du coton était créé. Cette industrie avait, en quelques mois, franchi une étape qui l'avait fait sortir des pratiques obscures auxquelles se livraient les blanchisseurs, et il se trouvait, grâce aux travaux de M. Edouard Schwartz, à la lettre de M. Dana et surtout au rapport de M. Scheurer-Rott, assis sur de nouvelles bases et fondé sur des données scientifiques.

Pour bien se rendre compte des progrès opérés en si peu de temps dans cette branche de l'industrie, il n'est pas sans intérêt de rappeler quel était le procédé de blanchiment auquel on avait généralement recours en Alsace avant 1837.

Voici la méthode décrite dans le travail de M. Edouard Schwartz comme étant, en 1835, la plns répandue :

Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse (tome VIII, p. 252).

« 1° Dégommage de 12 heures à l'eau froide et lavage au foulon.

« 2° Ebullition en eau de chaux (à feu nu) et lavage au foulon. En hiver cette opéra- « tion était répétée une deuxième fois.

« 3° et 4° Deux lessives consécutives ds 10 à 12 heures en soude caustique ne dépas- « sant guère 2 kilos de sel de soude pour 100 kilos de tissu.

« 5° Exposition sur pré pendant 8 à 10 jours ou bien passage en hypochlorite de « chaux suivi d'un acidage.

« 6° Lessive de soude caustique comme les premières.

« 7° Exposition sur pré pendant 6 ou 8 jours ou passage en hypochlorite de chaux.

« 8° Lessive de soude caustique comme les premières.

« 9° Passage en hypochlorite de chaux suivi d'un acidage.

« 10° Passage en eau chaude ou lavage prolongé à l'eau froide.

« Le procédé de M. Dana consistait à remplacer les lessives de soude caustique par « des lessives de sel du soude; on peut dire qu'il est dû au hasard, car, d'après sa « lettre, son auteur ne soupçonnait pas que le carbonate de potasse pût donner un autre « résulat que la soude ou la potasse caustiques.

« Le rapporteur, M. Scheurer-Rott, recommande le procédé suivant :

« 1° Lessive de chaux.

« 2° Acidage en acide chlorhydrique.

« 3° et 4°. Deux lessives de sel de soude.

« 5° Un acidage.

« Après ce traitement il ne reste plus trace des taches de graisse ; le fond se charge « faiblement dans la teinture en garance.

« Pour dépouiller le fond, on donne :

« 6° Un passage en chlorure de chaux faible.

« 7° Un acidage.

« 8° Une lessive en sel de soude.

« 9° Un passage en chlore et acide.

« Le blanc ainsi obtenu est irréprochable à tous les points de vue. »

On retrouve dans ce dernier procédé les parties essentielles et fondamentales du blanchiment employé depuis cinquante ans par tous les blanchisseurs pour la production du blanc d'impression.

Il est clair que son importance domine celle du savon de résine, dont on n'eût peut-être pas pu se servir, si son application n'avait trouvé à se greffer sur un procédé rationnel offrant à l'action des alcalis, après les deux opérations fondamentales (la lessive de chaux et l'acidage), les acides gras dégagés de leur combinaison glycérique.

Le lessivage au savon de résine était pratiqué de longue date, en Alsace, dans les ménages. On trouvait au commencement de ce siècle, au marché de Colmar, la résine des Vosges, dont il se faisait un commerce suivi, et il n'est pas possible que les qualités remarquables de ce produit n'aient pas attiré l'attention des blanchisseurs bien avant 1839.

Mais cet adjuvant n'a trouvé sa valeur industrielle que le jour où on l'a associé au *procédé au sel de soude ;* cette application ne s'est pas fait attendre, elle est venue à son heure et son emploi s'est généralisé vers 1840.

Un nouveau perfectionnement devait, plus tard, permettre, sans aucun changement ni à la nature ni à la succession des opérations, d'abréger la durée des lessives.

Le blanchiment sous pression, grâce à l'élévation de la température qu'il comporte, offrit une solution de ce problème.

Le premier de ces appareils qui ait été utilisé semble être celui dont parle Persoz dans son *Traité théorique et pratique de l'impression des tissus,* tome II, page 79. Il figurait à l'exposition de 1844 et fonctionnait déjà à cette date en Normandie.

A partir de là le blanchiment n'a subi que des perfectionnements mécaniques portant spécialement sur les appareils à pression et dont on trouve une étude très complète dans le travail publié par M. Burnat, en 1868, dans nos Bulletins. La partie chimique n'a pas varié dans ses principes depuis cette époque et il ne s'y est introduit aucun élément nouveau.

A part les travaux de M. Kolb, qui ont paru dans nos Bulletins en 1868, sur la matière incrustante du lin, et ceux de M. Cross, entrepris dans le but de jeter un nouveau jour sur la nature de la matière colorante du coton, l'écru, on ne trouve, dans les nombreuses publications auxquelles le blanchiment des tissus de coton a donné lieu, que peu de faits offrant un grand intérêt. Il ne m'a pas été possible de parcourir absolument tout ce qui a été écrit sur le blanc d'impression, mais il est facile de constater qu'aucun de ces travaux n'a laissé de trace durable en marquant un progrès réel dans le domaine industriel.

Il faut, pour rencontrer une innovation, remonter jusqu'en 1886, époque à laquelle on voit apparaître le système Mather et Platt qui permet, paraît-il, de blanchir en une seule lessive composée de soude caustique et de colophane.

Je mentionnerai cependant l'apparition, en 1834, d'un procédé (sans doute le premier) de blanchiment au large des tissus de coton, réalisé par M. Fries-Calliot alors blanchisseur à Guebwiller, et la tentative faite par M. Horace Kœchlin, en 1883, pour créer un système de blanchiment au large, opérant sans lessive de chaux et par la seule action de la soude caustique et de la colophane, sous l'influence d'un vaporisage de deux heures donné dans l'appareil de vaporisage continu de MM. Mather et Platt.

Considérations générales sur les deux phases du blanchiment.

Le dégraissage des tissus de coton n'est qu'une partie du blanchiment ; la qualité du blanc proprement dit constitue l'autre, mais il existe entre ces deux facteurs une relation très étroite. Les lessives alcalines dont on fait usage remplissent le double but que se propose le blanchisseur : la saponification des corps gras et la dissolution de la matière colorante écrue.

Pour obtenir un blanc uniforme, le dégraissage doit précéder la décoloration.

Les matières grasses qui imprègnent les tissus, qu'il s'agisse de la graisse naturelle du coton ou de celle qui s'y rencontre accidentellement, jouent le rôle de réserves vis-à-vis des agents du blanchiment et les empêchent d'attaquer la matière colorante de la fibre.

Ce fait a été constaté plus d'une fois au cours de mes essais ; le tissu conserve, sous une tache de suif incomplètement saponifiée, sa nuance écrue, tandis qu'il se blanchit dans les parties où les corps gras naturels ont été enlevés par la lessive (1).

Une tache de ce genre ne disparaîtra qu'en prolongeant suffisamment la lessive, mais elle laissera subsister une différence de blanc qui sera surtout sensible si l'on se borne à une seule lessive.

Il en résulte qu'un bon blanchiment doit, en première analyse, réaliser aussi rapidement que possible la saponification des corps gras, et c'est pour cette raison que je me suis attaché, avant tout, à étudier, au point de vue du dégraissage, l'action des agents utilisés ou utilisables dans l'industrie du blanchiment.

Étude du dégraissage. — Introduction aux expériences.

Le blanchiment ayant pour but de débarrasser la fibre non seulement des matières grasses naturelles qui s'y trouvent, mais encore des taches qui se produisent sur les tissus pendant les opérations de la filature et du tissage, il était utile de se rendre compte de l'énergie de saponification que l'on peut attendre des différents alcalis généralement employés dans l'industrie du blanc, en la mesurant sur quelques corps gras.

Parmi ces composés, il en est qui opposent à l'action des alcalis une résistance considérable : tel est le suif. D'autres, comme les huiles d'olive, de coton, de palme, de colza, et en général les huiles végétales, sont saponifiées avec facilité.

Les corps gras naturels du coton sont de saponification plus difficile que l'huile de coton, sans cependant que leur résistance à cette action soit aussi forte que celle du suif. Ce dernier corps jouait autrefois un rôle assez important dans l'industrie du tissage, il en est à peu près exclu aujourd'hui ; mais il a été remplacé par d'autres corps gras, dont la plupart, formés d'un mélange d'huiles minérales et végétales, offrent autant et quelquefois plus de difficultés dans le blanchiment des tissus de coton que le suif lui-même.

Le mécanisme de la saponification de pareils mélanges n'étant pas de la plus grande simplicité, comme nous le verrons plus loin, le choix d'un corps gras neutre intégralement saponifiable offrait, au point de vue de la précision des expériences, des avantages considérables, et c'est le *suif* que j'ai choisi comme type de forte résistance, tandis que les corps gras naturels du coton peuvent être pris comme *type de résistance moyenne* à l'action des alcalis, et l'huile de coton comme *type de résistance faible.*

Préparation du suif et de l'huile de coton. — Il est difficile de se procurer ces deux

(1) La matière colorante naturelle du coton est attaquée d'autant plus énergiquement que le tissu est mieux dégraissé ; ce fait est vrai non seulement pour les alcalis, mais aussi pour les rayons solaires. Un tissu dégraissé par une lessive de chaux suivie d'un acidage et d'un bouillissage d'une heure en sel de soude est loin d'être blanc ; mais si on l'expose au soleil comparativement à un échantillon d'écru, dont il diffère peu par sa nuance, il se décolorera complètement, tandis que l'échantillon écru ne changera pas.

corps à l'état de pureté absolue, mais on parvient aisément à les débarrasser des acides gras libres dont ils sont souillés. Il suffit, dans ce but, de les soumettre à des lavages répétés à l'alcool bouillant et de les maintenir ensuite sous une couche de ce dissolvant pour les protéger du contact de l'air; dans ces conditions, s'il se produisait une oxydation, l'alcool dissoudrait la glycérine et les acides gras, au fur et à mesure de leur formation.

Mode opératoire. — Chaque essai porte sur deux échantillons pareils; ces échantillons, de 100 centimètres carrés, sont prélevés sur une pièce écrue préalablement passée en eau bouillante, et munis, en leur point central, d'une tache de suif ou d'huile de coton déposée à l'état liquide au moyen d'une baguette de verre. Dans le cas du suif, la goutte est soumise, avec l'échantillon qui la porte, à une température suffisante pour en permettre l'absorption par la fibre.

La précaution de soumettre aux expériences deux morceaux de tissu, destinés l'un au contrôle de l'autre, s'est trouvée inutile, les échantillons, dans presque tous les essais, s'étant trouvés identiques.

Les opérations ont été faites, *pour les essais à* 100°, dans des ballons de verre, les échantillons flottant librement dans le liquide dont on maintenait le niveau par de petites additions d'eau destinées à contre-balancer l'évaporation.

Le mouvement de l'ébullition produit l'équivalent d'une circulation parfaite de la lessive, condition irréalisable dans la pratique et dont les meilleurs systèmes permettent à peine de se rapprocher.

Les opérations à 120° (haute pression) se font dans des tubes de fer que l'on introduit dans un autoclave chauffé au bain d'huile. Il n'y a pas d'ébullition, les échantillons chiffonnés pour les introduire dans les tubes y forment une sorte de cloisonnage. Ces deux conditions permettent d'affirmer que, dans ces opérations, la circulation du liquide, et même le mouvement que pourraient y produire les différences de température, y sont presque nuls.

Ce fait est à noter, car il permettra d'expliquer comment, sous pression à 120°, les résultats obtenus sont parfois moins bons qu'à la température de 100° sans pression.

L'expérience terminée, les échantillons, lavés à fond et séchés, sont placés à la surface d'une eau froide et tranquille.

Dans ces conditions, un échantillon bien dégraissé se mouille instantanément dans toute sa surface (l'œil n'y reconnaît pas la place qu'occupait la tache) et coule bas.

Un échantillon mal dégraissé se mouille lentement ou reste imperméable.

Une tache de suif incomplètement saponifiée formera un îlot réfractaire au mouillage si les corps gras naturels du coton ont été saponifiés à fond sur le reste de l'échantillon.

Particularités. — Lorsqu'un corps gras fixé sur le tissu a subi une attaque profonde et qu'il n'en subsiste qu'une très faible partie engagée dans les espaces capillaires des fibres, celles-ci peuvent jouir d'une perméabilité qui paraît parfaite, et le résidu gras apparaît sous la forme d'une tache crayeuse ou laiteuse, suivant la profondeur de l'action.

La saponification ne peut être considérée comme terminée qu'après disparition totale de toute tache.

Pendant les lessivages, les taches de graisse s'étendent considérablement, quoiqu'elles aient été préalablement soumises à une température suffisante pour les fondre et les faire absorber par le tissu. Les matières grasses fongeant dans les fibres en chassent par conséquent la lessive qui les imbibait.

Lorsque le suif renferme des corps gras neutres plus fusibles et moins résistants aux alcalis que les corps gras naturels du coton, ces corps gras, étant plus mobiles, s'étendent en auréole autour de la tache de suif et forment un anneau qui, dans certaines expériences, est seul à se mouiller.

Mesure des temps nécessaires à la saponification des corps gras (1).

SAPONIFICATION A 100°.

Temps nécessaire à la saponification des corps gras naturels du coton et du suif.

Lessives de soude caustique.

5 grammes soude caustique anhydre... 1000 grammes eau..................	Saponification des corps gras naturels du coton.......	18 heures
	Saponification du suif......	34 —
10 grammes soude caustique anhydre... 1000 grammes eau..................	Saponification des corps gras naturels du coton.......	18 heures
	Saponification du suif......	34 —

L'opération, faite avec la plus forte quantité de soude, s'est toujours montrée en avance sur celle qui contenait le moins de ce réactif. Néanmoins les temps au bout desquels la perméabilité complète a été atteinte se sont trouvés exactement les mêmes dans les deux essais ; ce qui porte à croire que l'action de la lessive la plus concentrée se ralentit lorsqu'il ne reste plus à atteindre que les corps gras fixés dans les parties les plus intimes de la fibre.

Lessives de sel de soude.

10 grammes sel de soude Solvay....... 1000 grammes eau..................	Saponification des corps gras naturels du coton.......	32 heures
	Saponification du suif......	58 —
20 grammes sel de soude Solvay....... 1000 grammes eau..................	Saponification des corps gras naturels du coton.......	14 heures
	Saponification du suif......	36 —

Lessives de colophane.

5 grammes soude anhydre........... 2 gr. 1/2 colophane............... 1000 grammes eau..................	Saponification des corps gras naturels..............	18 heures
	Saponification du suif......	18 —
10 grammes soude anhydre........... 2 gr. 1/2 colophane............... 1000 grammes eau..................	Saponification des corps gras naturels..............	6 heures
	Saponification du suif......	6 —
10 grammes sel de soude............. 2 gr. 1/2 colophane............... 1000 grammes eau..................	Saponification des corps gras naturels..............	36 heures
	Saponification du suif......	62 —

Lessives alcalino-terreuses.

10 grammes chaux caustique .... 1000 grammes eau	Corps gras naturels	6 heures	
	Suif.	12 —	
60 grammes hydrate de baryte cristallisé. 1000 grammes eau	Corps gras naturels	3 h. 1/2	
	Suif............	3 h. 1/2	effet maximum.

NOTE. — Le suif, dans l'opération à la baryte, n'est pas saponifié à fond ; la portion occupée par la tache de suif se mouille instantanément, mais l'eau ne filtre pas au travers. Une ébullition de 18 heures n'améliore pas ce résultat.

---

(1) Dans ces essais, la perméabilité de la tache de suif se produit plus vite que celle des corps gras naturels. Cependant, lors même que la partie chargée de la tache de suif se mouille avec facilité, elle reste teintée de la nuance écrue primitive, et l'on dirait que le suif joue le rôle de réserve. Au bout de six heures, la teinte jaune a disparu.

Dans de nombreux essais sur l'action de la soude caustique additionnée de colophane, j'ai constaté, à la surface des échantillons bouillis, un léger dépôt d'oxyde ferrique sous forme ocreuse.

Il reste donc, après cette lessive, un résidu gras très léger qui semble occuper les parties les plus intimes de la fibre et que la baryte est incapable de transformer en savon.

Pour juger de l'action exercée par les deux oxydes alcalino-terreux dont les savons sont insolubles, on a soumis les échantillons lessivés à un acidage en acide chlorhydrique, qu'on a fait suivre d'un passage en alcool bouillant répété trois fois. On a ainsi éliminé totalement les acides gras mis en liberté et on a isolé sur le tissu le résidu de corps gras neutres qui a résisté à l'action de l'alcool.

C'est par ce moyen qu'a été déterminée, dans ces essais, la fin de la saponification.

Classification des essais précédents.

Blanchiment à 100°.

QUANTITÉS de RÉACTIFS POUR UN LITRE D'EAU.	TEMPS EMPLOYÉS pour LA SAPONIFICATION.		PROPORTIONNALITÉ des temps exigés par la saponification, en prenant pour unité le temps employé par la lessive de soude et colophane.	
	CORPS GRAS naturels.	SUIF.	CORPS GRAS naturels.	SUIF.
10 grammes soude caustique anhydre........ 2 gr. 1/2 colophane......................	6 heures	6 heures	1	1
60 grammes hydrate de baryte.............	3 h. 1/2	3 h. 1/2	0,6	0,6 effet maximum
10 grammes chaux caustique...............	6 heures	12 heures	1	2
5 grammes soude caustique anhydre........ 2 gr. 1/2 colophane......................	18 —	18 —	3	3
5 grammes soude caustique anhydre........	18 —	34 —	3	5,7
10 grammes soude caustique anhydre........	18 —	34 —	3	5,7
10 grammes sel de soude Solvay............	32 —	58 —	5,3	10
10 grammes sel de soude Solvay............ 2 gr. 1/2 colophane......................	36 —	62 —	6	10
20 grammes sel de soude Solvay............	14 —	36 —		
5 grammes sel de soude Solvay............ 7 gr. 1/2 soude caustique anhydre.........	13 —	32 —		

Blanchiment à pression sans circulation.

TEMPÉRATURE : 120°.

Temps nécessaire à la saponification des corps gras.

Lessives de soude caustique.

5 grammes soude caustique anhydre. . 1000 grammes eau....................	Corps gras naturels du coton. Suif.....................	4 heures 16 —
10 grammes soude caustique anhydre... 1000 grammes eau....................	Corps gras naturels du coton. Suif.....................	4 heures 16 —

Lessives de soude caustique et colophane.

5 grammes soude caustique anhydre... 2 gr. 1/2 colophane............... 1000 grammes eau....................	Corps gras naturels du coton. Suif.....................	4 heures 8 —
10 grammes soude caustique anhydre... 2 gr. 1/2 colophane............... 1000 grammes eau....................	Corps gras naturels du coton. Suif.....................	4 heures 8 —

Lessive de chaux caustique.

10 grammes chaux caustique.......... 1000 grammes eau....................	Corps gras naturels du coton. Suif.....................	2 heures 4 —

Conclusions que l'on peut tirer des essais précédents.

Blanchiment à 100°.

En agissant à doses sensiblement équivalentes :

La soude caustique saponifie les corps gras en un temps moitié plus court que ne le fait le sel de soude.

On constate très peu de différence entre les temps nécessaires à la saponification des corps gras par la lessive de soude caustique à 5 grammes et celle à 10 grammes de réactif par litre.

La différence est, au contraire, très sensible pour les lessives au sel de soude, dont l'action varie avec la concentration.

Soude et colophane. — La soude caustique additionnée de colophane saponifie les corps gras naturels du coton et le suif en 18 heures, à la concentration de 5 grammes par litre.

Avec la même quantité de colophane et 10 grammes de soude caustique, les corps gras naturels et le suif sont saponifiés dans le tiers du temps.

Sel de soude et colophane. — Ce mélange, dans les conditions où l'essai a été fait, n'a pas saponifié les corps gras plus rapidement que si l'on n'avait pas ajouté de colophane.

Chaux caustique. — Cet alcali a saponifié les corps gras naturels en 6 heures et le suif en 12 heures, à la concentration de 10 grammes par litre.

Baryte. — La saponification des deux corps gras est atteinte en 3 heures 1/2, mais elle n'est pas intégrale.

Blanchiment à pression.

Température : 120°.

Soude caustique. — Avec ou sans colophane, la saponification des corps gras naturels du coton est effectuée en 4 heures. — Le suif exige une durée qui dépasse 12 heures.

Tandis qu'avec la colophane, la saponification de ce corps est intégrale au bout de 8 heures.

A la température de 100°, *et avec une circulation parfaite (l'échantillon flottant librement dans le liquide en ébullition), on obtient un dégraissage beaucoup plus rapide qu'en opérant à* 120° *sans circulation.*

Chaux caustique. — A la dose de 10 grammes par litre, et *sans circulation*, la chaux caustique saponifie les corps gras naturels du tissu en moins de 2 heures, et le suif en moins de 4 heures.

Note. — Ces échantillons, au sortir de la lessive de chaux, ont été acidés en acide chlorhydrique et passés en alcool bouillant pour enlever l'acide gras. Si la saponification eût été incomplète, l'alcool eût laissé sur la fibre un résidu de corps gras neutre non attaqué.

Conclusion. — L'action de la circulation serait donc moins capitale pour la lessive de chaux que pour la lessive de soude caustique et colophane.

Ces essais répétés ont toujours donné des résultats en faveur de la lessive de chaux.

Résultat général. — Pour obtenir la saponification rapide et complète des corps gras, il faut employer la lessive de chaux, ou la lessive de soude caustique avec colophane. Si l'on ne tient pas à une saponification intégrale, on peut employer la baryte qui agit avec une extrême rapidité, mais dont l'action s'arrête lorsque la saponification a atteint une limite déterminée. Ce fait est sans inconvénient, toute lessive, donnée avec un oxyde alcalino-terreux, nécessitant un acidage et une deuxième lessive.

Il est à noter que la baryte est un dissolvant de la matière écrue, et que les tissus qui sortent de cette lessive sont plus clairs qu'en sortant de la chaux.

Saponification de l'huile de coton.

Cette saponification offre des particularités qui ne m'ont pas permis de la faire rentrer dans le cadre des essais précédents :

Expérience. — Une tache d'huile de coton déposée sur un tissu écru et soumise à l'action d'une lessive de sel de soude à 10 grammes par litre à 100° est entièrement saponifiée en 8 heures.

L'échantillon, placé à la surface de l'eau, se montre imperméable, mais la place occupée par la tache d'huile se mouille instantanément.

Conclusion. — La saponification de l'huile de coton a entraîné en 8 heures celle des corps gras naturels du coton qu'elle recouvrait et qui, soustraits à cette influence, eussent exigé un bouillissage de 32 heures.

Les deux expériences qui vont suivre ont pour but d'établir :

1° Que la saponification par entraînement n'est pas particulière aux corps gras naturels du coton, et qu'elle s'applique tout aussi bien au suif;

2° Que l'acide oléique agit comme l'huile de coton.

Saponification par la soude caustique d'un mélange de suif et d'acide oléique : de suif et d'huile de coton.

Les taches sont faites avec les mélanges suivants :

1 partie suif;
1 partie acide oléique.

1 partie suif;
1 partie huile de coton.

On dépose sur l'échantillon une tache de chacun de ces mélanges.

Lessive.

Lessive	Temps au bout duquel les taches sont saponifiées :
1000 grammes soude caustique anhydre. 10 grammes eau	Les taches sont saponifiées en 10 heures.

Conclusion. — La même lessive saponifiant en 34 heures les taches de suif pur, on constate que la présence de l'acide gras réduit au tiers la durée nécessaire à cette saponification.

Note. — L'acide stéarique agit comme l'acide oléique.

Saponification de mélanges d'acides gras et de corps gras neutres par le sel de soude Solvay.

Lessive.

10 grammes de sel de soude Solvay;
1000 grammes eau.

Température 100°.

Durée 1 heure.

N° 1. — Taches d'un mélange de .... 1 partie suif; 1 partie acide stéarique;

N° 2. — Taches d'un mélange de .... 1 partie huile de coton; 1 partie acide oléique.

Résultat.

Épreuve à la surface de l'eau.

N° 1. — La tache se mouille, mais pas instantanément.

N° 2. La tache se mouille instantanément; — sans la présence de l'acide oléique, l'huile de coton eût exigé une lessive de 8 heures.

Conclusion générale. — Il résulte de ces essais que les matières grasses, de saponification plus facile, entraînent la saponification des corps gras qui opposent plus de résistance à l'action des alcalis.

Mécanisme de la saponification.

Saponification de mélanges d'huile végétale et d'huile de pétrole.

On peut se demander si l'action des acides gras et du savon, sur les corps gras neutres, en présence des lessives alcalines, est de nature purement chimique.

Il est facile de constater qu'un mélange d'un corps gras saponifiable et de pétrole, ou d'huile de schiste, ne laisse apparaître aucune trace après le blanchiment, tandis que l'huile minérale pure n'est pas enlevée, et reste en présence dans le tissu.

On sait qu'une tache d'huile minérale disparaît au blanchiment lorsqu'on a pris la précaution de l'imbiber d'huile d'olive.

Voici quelques essais à ce propos :

Un mélange de

{ 5 parties pétrole d'Écosse,
{ 5 parties huile de coton, olive ou colza,

disparaît par une opération en chaux de 6 heures à 120°, suivie d'un acidage et d'une lessive au sel de soude et colophane, 10 heures à 120°, et même par une simple lessive de sel de soude et colophane, 10 heures à 120°, tandis qu'un mélange de :

{ 6 parties pétrole d'Écosse,
{ 4 parties huile végétale (coton, olive, colza),

offre une résistance sensiblement plus grande à l'action du blanchiment, au point que ce mélange ne serait pas employé sans danger par les tisseurs. Le fait du blanchiment des taches de pétrole mélangées d'huile végétale ne s'explique que par une action mécanique émulsive exercée par les savons sur les hydrocarbures, action qui s'exercera tout aussi bien sur un corps gras quelconque saponifiable.

Il en résulte, en général, que pour faire disparaître rapidement la tache d'un corps gras neutre saponifiable, il faut avoir recours simultanément à un savon capable d'exercer une action émulsive et à un alcali caustique susceptible de saponifier le corps gras émulsionné.

Le blanchiment direct au sel de soude — ou à la soude caustique, — sans résine, exige un temps très considérable, parce que le savon formé en très petite quantité, et successivement, se trouve éliminé, au fur et à mesure de sa production, dans la lessive où il atteint un degré de dilution tel qu'il ne peut plus agir. — Au contraire, dans le blanchiment fait avec les mêmes réactifs, additionnés de résine, il se trouve dans la lessive une quantité de savon suffisante pour entretenir l'émulsion des corps gras.

Une série d'expériences m'a permis de constater que la saponification n'est pas hâtée par des doses de colophane supérieures à 2 1/2 grammes par litre.

Le pouvoir émulsif n'est donc pas en raison directe de la quantité de savon en présence, et son action atteint un maximum qui pourrait cependant varier dans une certaine mesure, avec l'activité de la circulation.

Un corps, en mouvement dans un liquide, éprouve une résistance qui varie en raison

du cube de sa vitesse. La puissance émulsive d'une lessive, qui n'est qu'une action mécanique, doit donc varier avec le cube de la vitesse de circulation.

Cette considération met en relief l'importance qu'il faut attacher à l'activité de la circulation dans tout système de blanchiment où l'attaque des corps gras neutres se fait directement par un mélange d'alcali caustique et de savon.

Action de la lessive de chaux sur les taches d'huile minérale additionnée d'huile végétale.

La lessive de chaux laisse, en présence de l'huile minérale, un savon de chaux que l'acidage convertit en acide gras. Au contact de la lessive de soude et colophane, cet acide gras se trouvera rapidement transformé en savon et dissous. Le savon ainsi formé aura-t-il le temps d'émulsionner l'hydrocarbure?

Si, au lieu d'acide gras, la lessive trouvait, en présence de l'huile minérale, un corps gras neutre qu'elle mettrait du temps à saponifier, l'émulsion de l'hydrocarbure se ferait plus rapidement. — En effet, des taches faites avec :

6 parties pétrole d'Écosse,
4 parties huile végétale,

se débouillissent mieux en une lessive de sel de soude et de colophane que celles qu'on fait avec :

6 parties pétrole d'Écosse,
4 parties acide oléique.

On pourrait en conclure que la lessive de chaux nuit à l'enlèvement des taches de pétrole.

Cependant, des taches faites avec le premier de ces mélanges disparaissent infiniment mieux en sel de soude et colophane lorsqu'elles ont subi une lessive de chaux, suivie d'un acidage. On peut même enlever par ce moyen des taches qui résistent absolument à deux ou trois lessives de sel de soude et colophane, et l'on doit en conclure qu'il se passe, pendant le lessivage en chaux, un fait particulier :

Si l'on examine, après le chaulage, une tache préalablement faite sur le tissu écru au moyen d'un corps gras saponifiable, on constate, à la surface de la toile, un dépôt rugueux de savon calcaire. Le savon de chaux occupant un très grand volume, produit, au dehors de la fibre, une extravasation de la matière grasse, et le corps poreux qui en résulte doit agir sur l'hydrocarbure, comme le plâtre ou la terre de pipe qu'on emploie souvent avec succès pour enlever les taches de graisse.

Cette particularité peut avoir une certaine valeur dans le blanchiment à la chaux, car elle doit s'exercer tout aussi bien sur un résidu de corps gras échappé à la saponification, que sur une huile minérale.

Saponification des corps gras par le sel de soude Solvay (carbonate à peu près pur), la soude caustique et les mélanges en diverses proportions de ces deux corps.

Le sel de soude Leblanc, autrefois employé par tous les blanchisseurs, était un mélange de carbonate de soude et de soude caustique renfermant généralement 20 pour 100 d'alcali caustique. Ce sel donnait des résultats supérieurs à ceux que permet d'obtenir le sel de soude Solvay (carbonate de soude neutre), au point de vue de la qualité du blanc. Ce fait trouvait naturellement son explication dans la différence de composition des deux sels et la conclusion théorique que l'on en pouvait tirer était que la perfection du blanc variait en raison directe de la quantité de soude libre en présence dans la lessive. Or, la soude caustique pure mouille mal le tissu et présente, sous ce rapport, une infériorité sur le sel de soude.

Dans le but de savoir s'il n'était pas utile de maintenir dans la lessive une certaine proportion de sel de soude, j'ai entrepris les essais suivants qui semblent établir que la lessive renfermant :

3/4 de l'alcali à l'état caustique,
1/4 » » carbonaté,

répond au mélange le plus avantageux à la saponification. Il est possible que le carbonate de soude agisse, dans une certaine mesure, comme le savon, et possède un faible pouvoir émulsif.

Saponification à 100°.

Temps nécessaire à la saponification du suif et des corps gras naturels du coton par des mélanges de soude caustique et de sel de soude Solvay.

Lessives.

Lessive	Saponification	Temps
20 grammes sel de soude Solvay....... 1000 grammes eau..................	Saponification des corps gras naturels du coton....... Saponification du suif......	14 heures 36 —
15 grammes sel de soude Solvay ...... 2 gr. 1/2 soude caustique anhydre.... 1000 grammes eau..................	Saponification des corps gras naturels du coton....... Saponification du suif......	12 à 14 h. 36 heures
10 grammes sel de soude Solvay....... 5 grammes soude caustique anhydre... 1000 grammes eau..................	Saponification des corps gras naturels du coton....... Saponification du suif......	12 heures 32 —
5 grammes sel de soude Solvay....... 7 gr. 1/2 soude caustique anhydre.... 1000 grammes eau..................	Saponification des corps gras naturels du coton....... Saponification du suif......	10 à 12 h. 26 heures
10 grammes soude caustique anhydre... 1000 grammes eau..................	Saponification des corps gras naturels du coton....... Saponification du suif......	12 à 14 h. 32 heures

Il résulterait de ces essais que le mélange de soude caustique et de sel de soude agit plus énergiquement sur la saponification des corps gras que ne le fait la soude caustique pure, et que le mélange le plus favorable serait sensiblement représenté par :

3/4 de la soude à l'état caustique,
1/4 » » carbonate.

On trouvera ci-dessous une série d'expériences ne portant que sur les corps gras naturels du coton, et dont le résultat confirme le précédent.

Saponification des corps gras naturels du coton par des mélanges en proportions variables de soude caustique et de sel de soude.

TEMPÉRATURE 100°.

Durée : 8 heures.

Quantité de réactif par litre de liquide.

N° 1. — 10 grammes sel de soude Solvay.

N° 2. — 8 grammes sel de soude Solvay; 1 gramme soude anhydre.

N° 3. — 5 grammes sel de soude Solvay; 2 gr. 1/2 soude anhydre.

N° 4. — 2 grammes sel de soude Solvay; 3 gr. 1/4 soude anhydre.

N° 5. — 5 grammes de soude anhydre.

Résultats. — Les échantillons ayant subi la lessive n° 4 sont les seuls qui se mouillent. — La lessive n° 5 produit des échantillons qui marquent à peine une tendance au mouillage. — Avec la lessive n° 1, l'imperméabilité est complète. La lessive n° 3 donne une perméabilité très voisine de celle qu'on obtient avec la lessive n° 5 de soude pure.

Ces essais confirment en tous points les précédents.

Saponification des corps gras au moyen de la chaux caustique.

Le procédé de M. Dana consiste à faire agir le sel de soude sur les corps gras transformés en savons calcaires par la lessive de chaux.

La modification introduite dans ce procédé par M. Scheurer-Rott, c'est-à-dire *l'acidage après la chaux*, a pour résultat de faire agir le sel de soude sur l'acide gras libre.

Dans le premier de ces procédés, il se forme du savon de soude et du carbonate de chaux (comme M. Scheurer-Rott l'a démontré), et si la saponification à la chaux a été incomplète, il restera, sur la fibre, au moment précis où tout le savon calcaire aura été décomposé, un résidu gras neutre en présence d'une certaine quantité de savon qui en hâtera la saponification.

Dans le second de ces procédés, la saponification étant supposée incomplète, il restera, en présence du résidu gras neutre, par le fait de l'acidage, une certaine quantité d'acide gras libre qui contribuera à la saponification de ce résidu.

Il en résulte que, si l'on veut connaître le temps nécessaire à la saponification des corps gras par la chaux, il faut avoir recours à une méthode permettant de mettre le résidu gras à l'abri soit du savon, soit de l'acide gras libre qui résulte du traitement à l'acide, ces deux corps provoquant un complément de saponification de nature à fausser les résultats de l'expérience.

L'alcool dissout les acides gras, à l'exclusion des corps gras neutres. Un échantillon taché d'un corps gras neutre qu'on aura saponifié totalement par la chaux, puis soumis à un traitement en acide chlorhydrique et lavé à l'alcool, devra, après séchage, se mouiller instantanément, tandis que si la saponification a été incomplète, le résidu gras, toujours en présence sur le tissu, refusera de prendre l'eau.

Ce moyen permet de déterminer en combien de temps la lessive de chaux saponifie intégralement les corps gras neutres, et par suite, de mesurer l'action qu'exercent le savon et les acides gras sur la saponification de ces mêmes corps.

Saponification par la chaux caustique.

ACTION A LA TEMPÉRATURE DE 100°.

Lessive.

10 grammes chaux caustique ;
1000 grammes eau.

Corps gras naturels du coton.

Pour obtenir une saponification complète, la durée de la lessive demandera des temps différents, selon qu'elle sera suivie des traitements suivants :

1° Acidage en acide chlorhydrique ; passage en alcool bouillant ;
2° Passage, sans acidage préalable, en sel de soude, 10 grammes par litre, 1 heure.
3° Acidage et passage en sel de soude, 10 grammes par litre, 1 heure.

Le premier traitement indiquera la valeur absolue du temps exigé pour la saponification intégrale des corps gras naturels par la chaux.

Le deuxième traitement permettra d'évaluer dans quelle mesure la formation du savon par la double décomposition du savon de chaux et du sel de soude, peut entraîner la saponification d'un résidu gras.

Le troisième traitement donnera la mesure de l'action de l'acide gras libre sur la saponification du même résidu.

L'expérience démontre que, pour obtenir une saponification complète :

Le premier traitement demande une lessive de chaux préalable de 6 *heures ;*
Le deuxième — — — 4 *heures ;*
Le troisième — — — 1 *heure.*

Les observations ont été faites d'heure en heure.

L'énorme avantage de l'acidage après la chaux est manifeste.

On constate aussi l'action favorable du savon de soude formé par double décomposition.

Note. — Avec le suif, les différences sont moins grandes :

Le premier traitement demande 10 à 12 heures de lessive de chaux, et le troisième traitement demande 4 à 6 heures.

Conclusion. — En supposant les actions proportionnelles aux temps, on déduit de ces expériences qu'un corps gras à demi saponifié par la lessive de chaux, le sera totalement après un acidage et une lessive d'une heure en sel de soude. Ce fait confirme la règle précédemment établie : que les acides gras et les corps gras neutres, qui se saponifient plus facilement, entraînent la saponification des corps qui opposent à la saponification plus de résistance.

Action de la lessive de chaux sous pression.

Nous avons vu qu'à la température de 120°, les corps gras naturels du coton sont saponifiés en moins de 2 heures, et le suif en 4 heures.

Cette action rapide de la lessive de chaux à la température de 120° est très remarquable, étant donné qu'à la même température la lessive de soude caustique et de colophane a demandé 8 heures pour produire le même résultat.

Cette expérience établirait que l'action de la lessive de soude caustique avec savon de résine, *sans circulation*, ne serait pas plus grande à 120° qu'elle ne l'est à 100°, avec une circulation parfaite.

La circulation hâte considérablement la saponification parce que l'émulsion des corps gras par le savon exige un mouvement.

Dans les opérations qui se font en grand, et où ce facteur important a été poussé au dernier degré de perfectionnement, on arrive à une saponification très rapide, mais il n'y a aucune raison pour ne pas admettre que les différences que nous avons constatées entre l'action de la lessive de chaux et celle de soude caustique et savon de résine, ne demeurent constantes.

On peut donc affirmer que la lessive de soude et colophane demande une circulation plus parfaite que la lessive de chaux pour atteindre le même but.

Cette conséquence est d'autant plus justifiée que l'insolubilité de la chaux caustique, augmentant avec la température, ne pourrait être qu'un obstacle à la saponification au moyen de ce réactif.

L'eau dissout à la température de 15° : 1/778e de chaux caustique et à 100° : 1/1270e seulement.

Il en résulte que l'action remarquable de la lessive de chaux à la température de 120° sur les corps gras ne s'explique pas aisément.

Dans un blanchiment à circulation bien établie la chaux précipitée par l'élévation de la température devrait s'accumuler à proximité du déversoir, à la surface des pièces, et l'expérience démontre qu'il n'en est pas ainsi : la lessive de chaux reste presque absolument claire, et cependant sa teneur en alcali libre est très faible. A la fin de l'opération, les tissus sont uniformément imprégnés de chaux caustique dont on a beaucoup

de peine à les débarrasser par un lavage à l'eau froide. Au moment où l'eau de lavage ne se trouble plus, les tissus offrent encore une forte alcalinité que le tournesol permet de constater ; la liqueur rouge ne passe pas au violet instantanément, mais à la longue, et lorsqu'elle a eu le temps de se diffuser à l'intérieur des fibres.

Ces faits indiquent qu'on n'est pas en présence d'une simple précipitation de la chaux à la surface de la toile, mais qu'il s'est opéré pendant le lessivage un véritable mordançage en chaux caustique.

Les expériences suivantes confirment cette hypothèse.

Étude de la lessive de chaux.

La lessive de chaux soutirée en pleine marche pendant une opération à pression (2 kilogrammes), est un liquide presque clair et abandonnant sur filtre une quantité négligeable de corps insolubles.

Le titrage alcalimétrique de cette lessive indique, au tournesol, la présence d'un peu plus de 1 gramme de chaux caustique libre par litre de liquide. La quantité de chaux introduite dans la cuve représente sensiblement une dose de 8 à 9 grammes par litre ; la différence, environ 7 grammes, se trouve donc, soit fixée sur le tissu, soit à l'état de sel de chaux neutre dans la lessive.

Examen de la lessive.

100 kilogrammes de lessive de chaux sont évaporés à consistance d'eau d'amidon épaisse, pesant 7 kilogr. 400 et renfermant 3 kilogr. 500 de matières sèches à 100° que la calcination réduit à 800 grammes de cendres. Ces cendres sont presque uniquement composées de carbonate de chaux et d'un peu d'alumine et de fer.

La lessive aurait donc la composition suivante :

Eau.	96 kilogr. 5
Matières organiques.	3 kilogr. »
Chaux caustique.	0 kilogr. 5

et la chaux s'y trouverait à raison de 5 grammes par litre, dont 4 grammes ou un peu moins, à l'état de sel neutre au tournesol.

Examen des pièces lessivées en chaux.

Au sortir de la lessive de chaux, on a prélevé 3 échantillons, ayant occupé dans la cuve des places différentes, et on les a séchés sans lavage préalable, mais après les avoir fortement exprimés, puis on a calciné des fragments qui ont donné les résultats suivants :

1er échantillon sec.	3,14	pour 100 cendres
2e —	3,11	— —
3e —	3,15	— —

Après l'acidage, on retrouve, dans les mêmes échantillons, 0,258 pour 100 de cendres.

La différence entre 3,14 et 0,258, soit 2,88 pour 100, représente sensiblement la chaux retenue par le tissu, et exprimée en carbonate :

$$2{,}88 \text{ carbonate de } CaO = 1{,}06\ CaO.$$

La partie comprenait 3,000 kilos de tissu retenant 1,6 pour 100 CaO, soit :

Chaux.	48 kilos.
13,000 litres de lessive à 5 gr. CaO. . .	65 —
Chaux totale. . . .	113 kilos.

Sur 120 kilos de chaux caustique employés, nous retrouvons 113 kilos de chaux pure (1). Mais il ne faut pas chercher dans ces dosages autre chose qu'une indication, les causes d'erreur inhérentes à un pareil mode opératoire étant trop nombreuses, la conclusion qu'il est permis de tirer de ces essais est que le tissu a absorbé entre le *tiers* et la moitié de la chaux composant la lessive et qu'il s'est produit sur la fibre une condensation de cet alcali, fait qui peut exercer une influence accélératrice sur la saponification des corps gras en présence.

Il n'est pas hors de propos de faire remarquer que les tentatives faites dans le but théorique d'augmenter la solubilité de la chaux pour accroître l'effet de cette base dans le lessivage ont échoué : le sucrate de chaux donne des résultats beaucoup moins bons que la chaux sans addition de sucre. Ce dissolvant doit empêcher l'oxyde alcalino-terreux de se précipiter sur le tissu et le maintenir en solution.

Dans cet ordre d'idées, la chaux étant d'autant moins soluble que la température du lessivage est plus élevée, le blanchiment chargera le tissu d'une quantité de chaux d'autant plus forte qu'il se fera à plus haute température, et cette élévation de température, loin d'être un obstacle à la saponification des corps gras, devra, au contraire, la favoriser.

A l'appui de cette hypothèse je rappellerai que, dans la fabrication de la bougie stéarique, la saponification de la stéarine exige, pour se faire complètement, la présence d'une quantité de chaux très supérieure à celle qui serait nécessaire à la transformation complète du corps gras neutre en stéarate de chaux.

La baryte caustique devrait saponifier le suif plus complètement que la chaux, mais les expériences de la page 17 nous montrent que, si l'attaque est beaucoup plus rapide par la baryte, l'action définitive est moins profonde, et qu'il reste, même en prolongeant l'action de ce réactif pendant 24 heures, un petit résidu de corps gras non attaqué.

Comment se fait-il que la baryte, dont l'hydrate est soluble et l'énergie de combinaison beaucoup plus grande que celle de la chaux, ne saponifie pas le suif aussi complètement que cette dernière base?

Cette anomalie serait difficile à expliquer sans cette circonstance particulière de la chaux se concentrant sur le tissu par le seul fait de son peu de solubilité.

Dès lors n'est-on pas autorisé à admettre que la lessive de chaux fixant sur le tissu de fortes quantités de chaux caustique, la concentration alcaline qui en résulte joue un rôle important dans la saponification des corps gras que le blanchiment a pour but d'éliminer?

En opérant à 120°, sous pression, la lessive de chaux serait plus active qu'à 100° par le fait de la plus grande insolubilité de la chaux.

Si nous considérons un corps gras pendant qu'il subit l'action d'une lessive de chaux, nous le trouverons recouvert d'une couche poreuse de savon calcaire insoluble et en présence d'un excès de chaux précipité à sa surface. Il en résulte que la décomposition de ce corps gras se fera par diffusion dans un champ infiniment petit et qu'une circulation très énergique ne sera pas une condition indispensable pour sa saponification.

Les faits se passeront autrement dans une lessive de soude où le savon produit par la première attaque du corps gras, étant de consistance gélatineuse, formera un enduit protecteur sur le résidu gras, et exigera, pour exercer son pouvoir émulsif, une action mécanique assez violente.

CONCLUSIONS.

Il se dégage de tous les essais qui viennent d'être passés en revue que le dégraissage des tissus de coton peut être obtenu, dans les limites de ces expériences et qui nous

(1) La chaux caustique du commerce renferme de 3 à 5 pour 100 d'impuretés et de carbonate.

semblent coïncider avec celles qui s'imposent à la pratique industrielle, par deux procédés généraux :

1° En une seule lessive par la soude caustique et le savon de résine ;

2° En deux lessives par l'action d'un oxyde alcalino-terreux suivie d'un acidage et d'une lessive alcaline à base de sel de soude.

Le premier de ces procédés suppose une circulation parfaite de la lessive réalisant une action absolument uniforme de l'alcali caustique sur les tissus, résultat que l'on ne peut vraisemblablement atteindre qu'à la condition d'opérer sur des quantités de tissus relativement faibles.

Le second procédé, que l'on peut appeler, à juste titre, *procédé au sel de soude*, et qui a forcément pour base une lessive de chaux, possède, au contraire, une élasticité remarquable.

En effet, si la saponification par la lessive de chaux a été incomplète par suite d'une cause quelconque, la lessive ultérieure, qu'elle soit faite au sel de soude pur ou dans un mélange de sel de soude et de soude caustique (1), avec ou sans addition de colophane, fera disparaître cette imperfection.

Que l'acidage, à son tour, n'ait pas été donné avec tous les soins nécessaires et qu'il reste sur la fibre des taches de savon calcaire (2), le carbonate de soude saponifiera très rapidement ce savon avec production d'un résidu de carbonate de chaux, que l'acidage final n'aura pas de peine à faire disparaître.

Il paraît difficile d'imaginer un procédé réunissant plus de garanties de régularité et mettant le blanchisseur plus à l'abri des accidents.

---

(1) Limite du procédé au sel de soude. — La présence de la soude caustique n'empêche pas la double décomposition du savon de chaux par le sel de soude. Il résulte d'essais entrepris sur cette question que le sel de soude agit dans les lessives où il est mélangé à la soude caustique absolument comme s'il était employé seul. La dénomination de « procédé au sel de soude » pourra donc s'appliquer à tout système qui emploie des lessives renfermant du sel de soude, même à faible dose.

(2) Si l'acidage a été insuffisant, il resterait sur la fibre du savon de chaux. L'expérience démontre que ce savon de chaux sera décomposé en carbonate de chaux et savon de soude, même en présence de colophane.

L'impossibilité de produire des taches de résinate de chaux pendant le lessivage en savon de résine et sel de soude est démontrée par les essais suivants :

Des taches d'acide oléique sont bouillies en chaux caustique quatre heures : il se fait de l'oléate de chaux. Sous l'influence de la lessive de colophane et de sel de soude, l'oléate de chaux se transforme en carbonate calcaire et en savon.

Si le résinate de chaux était indécomposable par la lessive de sel de soude et de colophane, au lieu de carbonate de chaux, dont il est facile de constater la présence par l'opacité qu'il communique au tissu et par l'effervescence qu'il produit au contact des acides, on eût trouvé un résidu de résinate de chaux.

Je me suis assuré que ces réactions se passent aussi bien dans une lessive de soude caustique et de colophane que dans une lessive de sel de soude et de colophane, à la condition qu'il y ait en présence de la soude caustique une petite quantité de carbonate capable de décomposer le sel calcaire.

Autres essais confirmant ces résultats.

Des taches de chaux caustique (lait) et de chlorure de calcium sont déposées sur des échantillons qu'on introduit directement dans la lessive de sel de soude, 10 grammes, et de résine, 2 grammes 1/2, pour un litre eau ; au bout de quatre heures d'ébullition, il ne reste sur le tissu, dans les deux cas, que des taches de carbonate de chaux qui ne laissent plus la moindre trace après un acidage.

On voit que les tentatives diverses faites pour produire, par la lessive de colophane, des taches de résinate de chaux ont absolument échoué. Ces faits autorisent mes conclusions à l'égard du blanchiment au sel de soude.

S'il n'est pas possible de produire des taches de résinate de chaux, il ne s'ensuit pas que la tache de colophane soit un mythe. Cette dernière se produira chaque fois qu'un morceau de colophane se trouvera placé dans des conditions où la lessive n'aura pas pu le dissoudre et où, après fusion, il se sera diffusé dans les fibres.

Observations sur la partie chimique du blanchiment à la soude caustique et savon de résine.

Cette lessive permet de réaliser la saponification des corps gras avec rapidité, nous l'avons constaté. Mais cette saponification exige un certain temps au delà duquel seulement commence le blanchiment proprement dit de la partie sous-jacente.

Il en résulte que cette partie offre, à ce moment, *une tache d'écru* (comme cela a été constaté page 262), la matière grasse ayant fonctionné comme réserve mécanique. Et si la lessive n'est pas prolongée bien au delà du temps qu'aura exigé la saponification, la tache laissera une trace qui pourra se manifester soit dans le tissu blanchi, soit seulement sous l'influence du vaporisage ou de la teinture. L'emploi d'un seule lessive ne donnera donc pas la même sécurité qu'un blanchiment à deux lessives.

Il est possible que la qualité du blanc fourni par la lessive unique en soude caustique et colophane suffise aux exigences de l'industrie de l'impression; mais il est difficile d'admettre que ce procédé ne donne pas un résultat supérieur lorsqu'on le fait précéder d'une lessive de chaux et d'un acidage.

Expérience. — A 100°, avec une durée de 8 heures, on donne :

N° 1. — Une lessive de soude caustique et de colophane..	10 grammes soude anhydre. 2 grammes 1/2 colophane. 1000 grammes eau.
N° 2. — Une lessive de chaux à raison de 10 grammes par litre..................................	8 heures.
Un acidage en acide chlorhydrique.	
Une lessive de soude et colophane (comme au n° 1)................................	8 heures.
N° 3. — Deux lessives de soude et colophane (comme au n° 1)................................	8 heures et 8 heures.

Et l'on constate que l'échantillon qui a subi une lessive de chaux, puis une lessive de colophane, est beaucoup plus blanc que celui qui n'a subi qu'une simple lessive en soude et colophane, et qu'il est au moins aussi blanc que celui qui a subi deux lessives de soude et colophane.

Il serait étonnant de voir le blanchiment sous pression donner des résultats tout différents.

Etude critique du procédé Mather et Platt.

Cependant le procédé de blanchiment, en une seule lessive, à la soude caustique et savon de résine, que permet de réaliser l'appareil Mather et Platt, avec le concours de la pression, jouit d'une certaine faveur.

Les pièces abattues sur un chariot par parties de 1,000 à 1,200 kilos sont arrosées sans cesse au moyen d'une pompe puisant la lessive dans le fond de la cuve; il se produirait ainsi, suivant quelques personnes, grâce au petit volume du liquide employé et à l'atmosphère de vapeur régnant autour des chariots, un véritable vaporisage qui ferait un des principaux mérites du système et lui donnerait pour point de départ les expériences de blanchiment par vaporisage de M. Horace Kœchlin.

Mais il existe entre ces deux systèmes des différences profondes qui ne permettent pas de les assimiler l'un à l'autre.

Le blanchiment de M. Horace Kœchlin est une opération continue *au large* dans laquelle les drogues agissent à un degré de concentration considérable. Il se produit, en effet, sur le tissu, pendant le vaporisage en pleine vapeur, une évaporation qui varie, d'une part, avec l'état hygrométrique de l'atmosphère vaporisante et, de l'autre, avec les propriétés hygroscopiques des réactifs employés.

L'expérience démontre que, dans ces conditions, il se produit une évaporation et, par suite, une concentration de la lessive.

C'est le contraire qui se passe dans l'appareil Mather et Platt : on y introduit des lessives moins concentrées, et l'eau de condensation de la vapeur, pendant la marche de l'opération, contribue à les étendre.

Quant à l'action vaporisante de l'atmosphère de vapeur, on ne saurait lui accorder le caractère d'une nouveauté, et je ne vois pas en quoi, théoriquement, elle diffère de celle qui se produit dans le système Barlow, où le tissu subit alternativement l'action de la lessive et de la vapeur.

Ces observations sont loin de diminuer la vapeur de l'appareil de MM. Mather et Platt; elles n'ont qu'un but : celui d'établir que cet appareil ne réalise pas un nouveau système de blanchiment par vaporisage.

Avantages de la nouvelle cuve de blanchiment de Mather et Platt.

La grande nouveauté du blanchiment de MM. Mather et Platt réside bien plutôt dans sa disposition mécanique que dans les procédés chimiques dont elle permet l'usage.

Cette cuve offre, sur toutes celles employées jusqu'à ce jour, une excellente distribution de la lessive pompée; elle permet l'application de lessives relativement concentrées, en raison du petit volume de liquide qu'elle met en jeu, et présente des facilités de manœuvre qui autorisent à la considérer dès aujourd'hui comme un perfectionnement très important introduit dans l'industrie du blanchiment. Mais son plus grand avantage se trouve, à mon avis, dans la bonne circulation que donne la division des pièces sur plusieurs chariots, réalisant, pour ainsi dire, un blanchiment par petits paquets.

Ce point de vue trouvera sa confirmation dans les observations suivantes :

OBSERVATIONS SUR L'ACTION EXERCÉE PAR LA CIRCULATION DE LA LESSIVE SUR LA QUALITÉ DU BLANC.

La circulation de la lessive a été reconnue de tout temps comme l'un des facteurs les plus importants de la production d'un bon blanc.

On trouve cette idée déjà appliquée dans l'appareil Decroizille, dont l'ouvrage de Persoz donne la description et qu'on employait en Alsace peut-être avant 1830.

Elle a été étudiée avec soin dans la construction des appareils à pression; on en trouve la preuve dans le travail de M. Burnat, déjà cité.

Les différents systèmes d'appareils sous pression peuvent, à ce point de vue, être divisés en deux classes : ceux dans lesquels la circulation est établie au moyen d'une pompe ou d'un injecteur puisant le liquide à la partie inférieure de la cuve pour le déverser à la partie supérieure, dans le but de maintenir au-dessus des pièces une couche permanente de liquide, et ceux où la circulation s'établit par une action alternative de refoulement exercée par la vapeur à travers toute la masse du tissu.

Beaucoup de blanchisseurs s'en sont tenus, après expériences faites, au premier de ces systèmes, dans lequel la circulation passe par deux phases : pendant la première, la lessive est mécaniquement élevée de la partie inférieure à la partie supérieure de la cuve; pendant la seconde, le liquide filtre au travers des tissus.

Il est clair que cette deuxième phase s'accomplira d'autant plus vite que la couche de tissus sera plus faible. Et l'on pourra s'attendre à trouver l'action de la circulation en raison inverse de l'épaisseur de cette couche.

Deux cuves à pression de même diamètre intérieur, mais de hauteurs différentes, nous ont permis de vérifier ce fait :

A durée égale, une lessive de soude de concentration donnée, agissant à la même température, donne, dans ces deux cuves, des résultats très différents au point de vue de la qualité du blanc, et la différence est en faveur de la moins haute des deux cuves.

Le rapport des hauteurs de ces deux cuves est comme 2 est à 3.

M. Lévy, ingénieur de la maison Scheurer-Rott et Ce, eut l'idée de proportionner la

durée du bouillissage dans le rapport des hauteurs, et les blancs obtenus dans cet essai se trouvèrent tout à fait voisins.

Un bouillissage de 8 heures en sel de soude et colophane dans la plus petite des deux cuves équivaut à un bouillissage de 12 heures dans la plus grande.

CONCLUSIONS.

Cette étude a pour but de mettre en relief certaines propriétés de la lessive de chaux et le rôle qu'on doit lui attribuer dans la saponification des corps gras fixés sur les tissus de coton.

Au moment où la tendance générale est dirigée vers la suppression d'une opération considérée, pendant de longues années, comme la base du blanchiment, il m'a paru opportun de connaître, aussi exactement que possible, la valeur d'un système qu'une pratique d'un demi-siècle avait consacré.

La lessive de chaux a eu sa raison d'être à une époque où l'insuffisance des moyens mécaniques exigeait d'autant plus de perfection dans les opérations chimiques, et l'élasticité du procédé à deux lessives a permis de combler victorieusement cette lacune.

Il est possible qu'aujourd'hui les conditions nouvelles du blanchiment permettent de déplacer l'axe de cette fabrication ; c'est à la pratique qu'il appartiendra de déterminer exactement les avantages de cette innovation et de comparer, chiffres en main, le prix de revient des systèmes à une ou à deux lessives.

Je joins à ce travail quelques expériences sur l'action des lessives de chaux et de soude sur quelques oxydes métalliques.

On trouvera, à la suite, comme pièce annexée, le rapport de M. Édouard Schwartz constatant la supériorité du procédé de blanchiment au sel de soude.

Action exercée par les opérations du blanchiment sur les oxydes des différents métaux fixés sur les tissus de coton blancs, écrus ou huilés.

Blanchiment sous pression.

TEMPÉRATURE 120°.

Les essais sont faits simultanément :

1° Sur tissu blanchi ;

2° Sur tissu écru ;

3° Sur tissu blanchi et huilé six fois en bain blanc (1) (ancien procédé d'huilage pour rouge Andrinople) ;

4° Sur tissu blanchi et plaqué en sulfoléate de soude à raison de 10 grammes par litre d'eau.

Les mordants imprimés sur les tissus ainsi préparés sont :

Pyrolignite de fer à 14° *AB*. . . . . 6 coupures différentes (2).
Acétate d'alumine à 15° *AB*. . . . . 3 —

(1) Le bain blanc se compose de 430 eau + 135 carbonate de potasse + 540 huile tournante ; après le placage, on sèche et dégraisse au carbonate de soude, puis on lave à fond et recommence six fois la série de ces manipulations.

(2) *Concentration des couleurs employées :*

Pyrolignite de fer à 14° Æ.	500gr	250gr	125gr	62gr	31gr	15gr	par litre.
Acétate d'alumine à 15° Æ.	500		125		31		—
— de plomb		250		62		15	—
— d'étain (sel d'étain)		250		62		15	—
— de magnésie à 30°		250		62		15	—
— ferrique à 15°		250		62		15	—

Acétate de plomb.	3	coupures différentes.
— d'étain	3	—
— de magnésie	3	—
— ferrique	3	—

Après impression à la planche on fixe 12 heures, dégomme en craie à 50° 1 minute et lave à l'eau tiède, puis on sèche.

Action de la lessive de chaux et de l'acidage.

Chaque échantillon est divisé en quatre parties :

A reste tel quel.
B est bouilli en chaux 8 heures à 2 kilos de pression.
C est acidé en acide chlorhydrique à 2° AB avec une partie de pièces.
D est bouilli en chaux avec *B* et puis acidé avec *C*.

Ces deux derniers essais permettront de se rendre compte jusqu'à quel point l'action de la température et de la durée de la lessive de chaux déshydratent les mordants et les rendent réfractaires à l'usage.

Résultats. — Après teinture en alizarine, on compare les échantillons *B*, *C*, *D* avec l'échantillon *A*, qui n'a été soumis à aucun des traitements du blanchiment et qui sert de type.

ÉCHANTILLON *B* BOUILLI EN CHAUX.

Mg. La magnésie a totalement disparu.
Pb. Le plomb ne laisse plus aucune trace.
FeO, Fe^2O^3, SnO^2, Al^2O^3. Les oxydes du fer, de l'étain et l'alumine résistent à la chaux.

Observation générale.— Toutes les couleurs sont très sensiblement diminuées par la lessive de chaux et les coupures les plus claires ont disparu.

Les échantillons offrent entre eux des différences sensibles, suivant l'état où ils se trouvaient avant impression. Toutes les nuances sont beaucoup plus foncées sur le tissu huilé en bain blanc, plus claires sur les échantillons préparés en sulfoléate de soude, encore plus claires sur le tissu écru, enfin peu claires encore sur le tissu blanc. En comparant ce dernier avec l'échantillon *A*, on voit que la lessive de chaux a diminué environ de moitié tous les mordants qu'elle n'a pas enlevés.

Acidage. — Cette opération a fait disparaître tous les oxydes, sauf celui de l'étain, qui cependant s'est trouvé diminué sur les échantillons blanc et écru, tandis qu'il est resté absolument intact sur ceux préalablement passés en bain blanc ou en sulfoléate.

Il résulte aussi de cet essai que l'action déshydratante de la lessive de chaux n'est pas sensible; elle n'a pas rendu l'acidage plus difficile et les échantillons ont parfaitement attiré la matière colorante pendant la teinture.

Alumine et magnésie.— La magnésie, qu'il était d'usage, dans certaines fabrications, d'ajouter au mordant d'alumine destiné à subir un passage en chaux, n'a pas exercé sur la solidité de l'alumine une action favorable; au contraire, le mélange d'Al^2O^3 et de MgO résiste moins, toute proportion gardée, à la lessive de chaux que l'alumine prise isolément.

Action de la lessive de soude (sel de soude) et colophane. 10 *heures à* 2 *kilos de pression*, $T = 120°$.

Une même série d'échantillons a été soumise à une lessive de sel de soude qui a fait disparaître toutes les différences dues aux mordants gras.

Le plomb, l'étain et l'alumine ont été totalement enlevés.

Le fer seul a résisté.

Pièces annexées.

Rapport fait par le comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse pour constater la supériorité du procédé de blanchiment indiqué dans les pages 280 et suivantes du dixième volume des Bulletins de la Société industrielle, lu à l'assemblée générale du 18 décembre 1839, par M. Edouard Schwartz.

Dans sa dernière réunion, le comité de chimie avait choisi pour sujet de discussion le procédé de blanchiment des toiles de coton, aujourd'hui généralement établi et auquel on avait été conduit en 1837 par les indications de M. J.-D. Prince, de Lowel, près Boston, en Amérique, ainsi que par les essais de M. Aug. Scheurer et M. Ed. Schwartz.

Il s'agissait d'examiner si, depuis ce temps, l'expérience en grand avait confirmé la théorie établie alors sur le procédé indiqué par M. Prince, qui consistait à employer le carbonate de soude au lieu de soude caustique, après l'effet préalable d'une ébullition à la chaux, suivie d'un passage acide.

Il n'y a eu qu'une voix, au sein du comité, sur l'efficacité de ce procédé qui fait cesser complètement toute collision entre le blanchisseur et l'imprimeur, entre celui-ci et le marchand qui fait imprimer à façon.

C'est grâce à la sagacité et aux expériences variées du rapporteur qui avait été chargé d'examiner les communications du blanchisseur américain, qu'on est parvenu à établir les procédés du blanchiment sur des bases fixes et à enlever complètement des toiles de coton, les taches de graisse qui avaient été, pendant si longtemps, la terreur des fabricants d'indiennes. Il est peu de blanchisseurs, en France et à l'étranger, qui n'aient profité, soit directement, soit indirectement, des précieuses données que contient le lucide rapport de M. Auguste Scheurer, lu à la séance du 29 mars 1837, et la Société industrielle n'a peut-être pas à citer dans ses annales de service plus éminent que celui d'avoir donné la publicité à ce rapport. Ce procédé, d'abord accueilli avec méfiance par la plupart de nos blanchisseurs, avait même été rejeté par quelques-uns après un ou deux essais malheureux; mais chez d'autres, qui l'avaient mieux compris et mieux suivi dans leurs ateliers, il a, dès l'origine, fourni des résultats si frappants que sa supériorité ne manqua pas d'être bientôt reconnue, et ceux qui l'avaient rejeté d'abord, mieux conseillés, y revinrent plus tard.

Lettre de M. Roscoë à M. O. Witt.

(6 juin 1885.)

Le procédé actuel du blanchiment de calicot comprend deux acidages : l'un après la lessive de chaux et avant la lessive de soude, le second après le chlorure de chaux et que l'on fait suivre d'un lavage à l'eau, qui est la dernière opération du blanchiment.

Les acides ont toujours été employés par les blanchisseurs et l'acide sulfurique a été appliqué pour le lin depuis 1750 et pour le coton depuis qu'on blanchit cette fibre.

Il est abondamment prouvé que les Suisses et les Alsaciens emploient l'acide sulfurique depuis 1785.

Quant à la date 1835, dont parle votre lettre, je pense que la vraie question est de savoir quand les imprimeurs et blanchisseurs anglais ont commencé à pratiquer le double acidage et quand ils ont commencé à acider après la chaux et avant la soude.

En 1835, Scheurer attira l'attention sur l'acidage fait à ce moment du procédé; avant cela on n'acidait pas avant la dernière opération du blanchiment, ni à aucun autre moment, jusqu'après le bouillissage en soude ou en potasse et je crois que tel était le cas en France et en Angleterre ; je crois que l'acidage systématique après le bouillissage en chaux a été introduit en Angleterre, de France, peu après 1835.

Mes connaissances personnelles ne remontent pas au delà de 1850 et alors la routine du blanchiment, en ce qui concerne la partie chimique, était matériellement la même

qu'aujourd'hui, et dix ans auparavant elle était presque la même, d'après ce que m'ont dit des personnes du métier.

Il y a quelques renseignements sur cette matière dans mon livre sur l'impression du calicot, vol. 1, pag. 17, 18, 19. Les vieux procédés montrent tous l'acidage comme une opération finale et à la suite du bouillissage en soude ou en potasse. A la page 38, je fais allusion à Scheurer comme ayant montré l'utilité de l'acidage après la chaux et je dis : « Avant lui, la chaux était suivie par un traitement en alcali caustique qui était très inefficace ».

RECHERCHES SUR LA NARCOTINE (1)

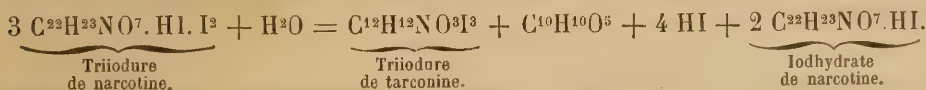
Par M. Roser.

(*Liebig's Annalen*, volume 245, livraison 3.)

Premier Mémoire.

Les nombreux dérivés de la narcotine jusqu'ici connus, ou bien se rattachent encore très étroitement à cette base, comme, par exemple, les dérivés moins méthylés, ou bien prennent naissance dans les transformations de la cotarnine. Dans différentes conditions, la narcotine se dédouble, en s'emparant des éléments de l'eau, en hydrocotarnine et acide opianique qui peuvent éventuellement subir d'autres transformations. M. de Gerichten (2) prit la cotarnine pour point de départ d'une recherche approfondie dont le résultat le plus important fut la découverte des rapports de la cotarnine à la pyridine. Mais les transformations trop compliquées des nouveaux corps obtenus ne fournirent pas de données concluantes sur la constitution de ceux-ci.

La synthèse de l'acide apophyllénique (3) ayant appelé mon attention sur la narcotine, j'ai cherché un autre point de départ et je croyais l'avoir trouvé dans le triiodure de tarconium ou *triiodure de tarconine* que Jörgensen (4) avait obtenu en chauffant du triiodure de narcotine en solution alcoolique étendue :



$$\underbrace{3\,C^{22}H^{23}NO^7.HI.I^2}_{\text{Triiodure de narcotine.}} + H^2O = \underbrace{C^{12}H^{12}NO^3I^3}_{\text{Triiodure de tarconine.}} + C^{10}H^{10}O^5 + 4\,HI + \underbrace{2\,C^{22}H^{23}NO^7.HI.}_{\text{Iodhydrate de narcotine.}}$$

Jörgensen prépara, avec le triiodure de tarconine, différents sels et même la base libre, la tarconine ou hydrate de l'oxyde de tarconium. Ce n'est que l'oxyde d'argent qui sépare celle-ci de ses sels. La tarconine est une base ammonique. Dans sa recherche, de Gerichten ne se douta pas de l'existence de cette base. Beilstein la donne dans son Manuel sous le nom de méthylcotarnine $C^{12}H^{11}NO^3$. Existe-t-il un rapport quelconque entre cette combinaison, la *tarconine bromée* et la *tarconine* de Wright, et quel est ce rapport ? Ce fut cette question que je cherchai à résoudre dans l'espoir d'obtenir de nouvelles données sur la constitution de la narcotine.

La méthode de Jörgensen pour préparer du triiodure de tarconine peut être simplifiée dans ce sens qu'on peut directement faire bouillir avec de l'iode le chlorhydrate de narcotine en solution alcoolique étendue. Dans ce cas, il se forme, à côté du triiodure de Jörgensen :



$$C^{12}H^{12}NO^3I.I^2$$

---

(1) Voir les anciens mémoires publiés sur la narcotine, la cotarnine et l'hydrocotarnine, *Moniteur scientifique*, 1880, février, p. 158-207, et décembre, p. 1309. Dr Q.

(2) *Annalen*, vol. 210 ; p. 79, vol. 212, p. 165.

(3) *Id.*, vol. 234, p. 116.

(4) *Journal für Praktische Chemie*, t. 2, p. 433.

une autre combinaison ayant pour formule :



$$C^{12}H^{11}INO^{3}I.I^{2},$$

qui n'est autre que le produit de la substitution, dans le triiodure de Jörgensen, d'un atome d'iode à un atome d'hydrogène.

Les deux iodures :



$$C^{12}H^{12}NO^{3}I \quad \text{et} \quad C^{12}H^{11}INO^{3}I,$$

préparés avec les triiodures ci-dessus mentionnés, correspondent complètement, dans leurs propriétés, au produit de l'addition d'iodure de méthyle à la tarconine bromée, étudié par de Gerichten, et doivent évidemment être désignés sous les noms d'*iodure de tarconine méthylée* $C^{11}H^{9}NO^{3}.CH^{2}I$ et *iodure de méthyltarconine iodée* $C^{11}H^{8}INO^{3}.CH^{2}I$.

Je n'indiquerai ici que les propriétés les plus importantes de ces iodures.

De même que l'iodure de méthyltarconine bromée se décompose aux températures élevées en tarconine bromée $C^{11}H^{8}BrNO^{3}$ et iodure de méthyle, le chlorure de méthyltarconine iodée dont je parlerai plus loin (p. 284), chauffé à 138°, fournit de la tarconine iodée $C^{11}H^{8}INO^{3}$ qui ressemble à s'y méprendre à la tarconine bromée.

Si l'on soumet à l'ébullition en solution aqueuse l'*hydroxyde de cotarnine méthylée* obtenu dans l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure de tarconine méthylée, il se décompose et donne naissance à l'acide méthyltarconique et à l'aldéhyde formique, suivant l'équation :



$$C^{11}H^{9}NO^{3}.CH^{3}OH = C^{11}H^{10}NO^{3} + CH^{2}O,$$

de même que l'hydroxyde de méthyltarconine bromée se dédouble en acide méthylcotarnique bromé et aldéhyde formique :



$$C^{11}H^{8}BrNO^{3}.CH^{3}OH = C^{11}H^{10}BrNO^{3} + CH^{2}O.$$

Lorsqu'on traite par de l'eau bromée une solution froide d'un sel de l'hydroxyde de tarconine méthylée, le produit final et stable de cette réaction est une combinaison :



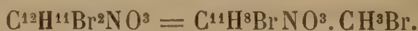
$$C^{12}H^{11}Br^{4}NO^{3}.$$

Par l'action de l'hydrogène sulfuré ou de l'acide sulfureux, celle-ci se réduit dans la combinaison :



$$C^{12}H^{11}Br^{2}NO^{3},$$

qui contient deux atomes de brome en moins et n'est autre que le *bromure de méthyltarconine bromée*. Ceci ressort de ce fait que, par l'action sur ce bromure de l'oxyde d'argent et par l'ébullition de la solution aqueuse de la base ammonique formée, on obtient de l'acide *méthyltarconique bromé* que de Gerichten avait préparé d'une façon analogue à l'aide de l'*iodure de méthyltarconine bromée*. Il convient donc de représenter comme il suit les formules de ces deux composés :



$$C^{12}H^{11}Br^{2}NO^{3} = C^{11}H^{8}BrNO^{3}.CH^{3}Br.$$



$$C^{12}H^{11}Br^{4}NO^{3} = C^{11}H^{8}BrNO^{3}.CHBr.Br^{2}.$$

Le second de ces deux composés peut être considéré comme le *perbromure de bromure de méthyltarconine bromée*.

Pour juger de la constitution de la narcotine et de ses dérivés en s'appuyant sur les observations qui viennent d'être relatées, il faut prendre en considération les faits suivants :

La narcotine, base tertiaire, se transforme, par l'échauffement avec de l'iode ou même abandonnée à elle-même, en solution alcoolique, en une base ammonique, l'*hydroxyde de tarconine méthylée*, que l'on obtient à l'état d'iodure. Cette transformation peut être interprétée de la façon suivante :

Un groupe alcoolique, méthyle ou iodure de méthyle, se séparerait de la narcotine pour venir aussitôt se fixer sur l'atome d'azote. Une réaction de cette sorte pourrait

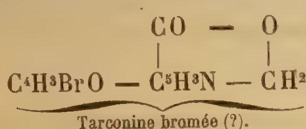
probablement être réalisée avec une *méthoxyquinoline*. Il me semble pourtant qu'on pourrait donner de cette réaction une autre interprétation qui correspond mieux à l'ensemble des faits observés. Je suppose qu'une addition primaire d'iode a lieu sur le point où la molécule de narcotine présente une liaison double et qu'il se produit ensuite une addition intramoléculaire d'iode avec formation d'iodure d'ammonium. Ce mécanisme serait complètement analogue à celui qui aboutit à la reconstitution du noyau de pipéridine (1) par la diméthylpipéridine :



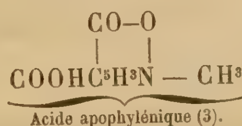
$$CH^2 = CH - CH^2 - CH^2 - CH^2 - N(CH^3)^2.$$

Les conditions dans lesquelles le triiodure de narcotine donne naissance à l'iodure de tarconine semblent rendre invraisemblable la première interprétation.

Le groupement atomique qui se sépare de l'hydroxyde de tarconine méthylée et de ses dérivés sous forme d'aldéhyde formique doit être considéré comme préexistant dans la narcotine, attendu qu'il est très peu probable qu'un groupe méthyle puisse être attaqué par l'iode dans les conditions indiquées plus haut. Ce groupement est primitivement uni à l'atome d'azote, parce que, quand il se sépare, la base ammonique se transforme en acide méthyltarconique bromé, base tertiaire qui fixe de l'iodure de méthyle (2). Le fait que la tarconine bromée fournit, par l'oxydation, de l'acide apophylénique, ne suffit pas encore pour admettre l'existence d'un groupe méthyle uni à l'atome d'azote. M. de Gerichten tâche d'exprimer les rapports qui existent entre ces deux substances par les formules suivantes :



Tarconine bromée (?).

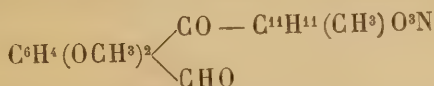


Acide apophylénique (3).

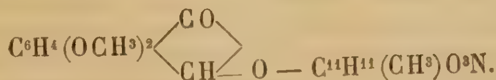
Mais, dans la formule de la tarconine bromée, ou bien le groupement C^4H^3BrO devrait être bivalent, ou bien un atome d'hydrogène devrait être soustrait à un radical pour être ajouté à l'autre.

L'acide méthyltarconique, comme l'acide méthyltarconique bromé, jouit des propriétés d'un acide faible, mais il est déplacé de ses combinaisons avec les bases par l'acide carbonique, et n'est pas capable de former un sel avec l'ammoniaque. Quant à la question, si c'est le groupe carboxyle qui lui communique ses propriétés acides, elle doit, par conséquent, rester ouverte.

Sur le mode de formation de l'hydrocotarnine et de l'acide opianique par la narcotine, Beckett et Wright (4) se sont prononcés en attribuant à celle-ci la formule de constitution :



Mais, étant donné que la narcotine ne se combine pas à la phénylhydrazine et qu'on n'a pas réussi à établir son caractère aldéhydique, j'oppose à la formule de Beckett et Wright celle qui suit :



(1) Merling, *Berichte*, t. 19, p. 2628.
(2) *Annalen*, vol. 212, p. 199.
(3) *Ib.*, vol. 210, p. 79; vol. 234, p. 116.
(4) *Journal of the Chemical Society*, 1887, p. 525.

Préparation de l'iodure de tarconine méthylée et de l'iodure de méthyltarconine iodée.

On dissout de la narcotine dans vingt fois environ son volume d'alcool à 80 pour 100, additionné d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, et l'on y ajoute aussitôt une quantité d'iode correspondant à l'équation :



$$C^{22}H^{23}NO^7 + 6\,I + H^2O = C^{10}H^{10}O^5 + 3\,HI + C^{12}H^{12}NO^3I.I^2.$$

On ajoute l'iode en trois portions et l'on fait bouillir pendant dix heures environ. La solution laisse déposer, par le refroidissement, les periodures sous forme de belles aiguilles. On fait bouillir celles-ci avec de l'alcool et l'on obtient de la liqueur-mère alcoolique une petite quantité de substance. Dans une expérience, 10 grammes de narcotine ont fourni 14 gr. 5 de periodures. A côté des triiodures, il se forme de l'acide opianique.

Sans chercher à séparer les triiodures, on verse sur les cristaux de l'eau, on les décompose à chaud par l'hydrogène sulfuré et l'on filtre la solution chaude pour séparer le soufre mis en liberté. En refroidissant, la solution laisse d'abord déposer de petits cristaux jaunâtres, et ensuite elle se charge tout entière d'aiguilles minces. Par l'échauffement du liquide, une partie des aiguilles se dissout et une autre partie se décompose avec formation d'une poudre jaune lourde. On filtre rapidement, et, en répétant cette opération, on arrive à séparer l'*iodure de méthyltarconine* iodé peu soluble de l'*iodure de méthyltarconine* plus soluble.

Iodure de méthyltarconine iodée



$$C^{11}H^8INO^3.CH^3I.$$

Ce composé est à peu près insoluble dans l'eau froide et l'alcool bouillant et cristallise, de sa dissolution dans l'eau chaude, en trois formes, dont une est stable, et qui se distinguent peut-être par leur teneur en eau de cristallisation. On observe souvent, par le refroidissement de la solution aqueuse, qu'il se sépare d'abord de longues aiguilles jaunes, et il se forme ensuite des agrégations de petites aiguilles blanchâtres. Si l'on abandonne pendant quelque temps la solution à elle-même, ces deux formes cristallines disparaissent pour faire place à des prismes jaunes bien développés qui possèdent un magnifique éclat et présentent le phénomène de dichroïsme.

Les analyses de ce composé ont donné les résultats suivants :

I. — 0 gr. 2971 de substance (directement précipitée) ont donné 0 gr. 1478 AgI.
II. — 0 gr. 1444 de substance (calcinée avec CaO) ont donné 0 gr. 1425 AgI.
III. — 0 gr. 2671 de substance ont donné 0 gr. 2994 CO^2 et 0 gr. 0576 H^2O.

		Théorie : $C^{12}H^{11}INO^3.I^2$.
C.	30.57	30.57
H.	2.39	2.33
I	26.55	26.96
I^2.	53.33	53.92

Par l'addition d'une solution d'iode à celle de l'iodure, on obtient le *periodure* $C^{11}H^8INO^3.CH^3I.I^2$ dont la présence dans le mélange décomposé par l'hydrogène sulfuré est indubitable. Le periodure est peu soluble dans l'alcool bouillant et l'acide acétique et cristallise dans ce dissolvant en aiguilles foncées brillantes. Il est fusible à 171°. L'analyse a donné les nombres suivants :

0 gr. 1607 de substance (réduite par l'acide sulfureux) ont donné 0 gr. 1561 AgI.

		Théorie : $C^{12}H^{11}INO^3.I^3$.
I^3.	52.45	52.55

Chlorure de méthyltarconine iodée



$C^{11}H^8INO^3.CH^3Cl.H^2O.$

En traitant l'iodure en solution aqueuse par le chlorure d'argent, on obtient du chlorure de méthyltarconine iodée, qui est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'iodure. Il cristallise également dans l'alcool en belles aiguilles jaunâtres dont l'analyse a donné les résultats suivants :

I. — 0 gr. 2694 de substance ont donné 0 gr. 0967 AgCl.
II. — 0 gr. 2638 — 0 gr. 0950 —
III. — 0 gr. 3130 — 0 gr. 4126 CO^2 et 0 gr. 0967 H^2O.
IV. — 0 gr. 2629 — 0 gr. 3436 CO^2 et 0 gr. 0772 H^2O.

			Théorie : $C^{12}H^{11}INO^3Cl.H^2O$.
C.	35.96	35.64	36.22
H.	3.43	3.26	3.27
Cl.	8.87	8.91	8.93

La solution aqueuse du chlorure ne donne pas de précipité avec le carbonate de soude, l'ammoniaque ou les alcalis caustiques. Avec le chlorure de platine, elle donne un précipité $(C^{12}H^{11}INO^3)^2.PtCl^3$. Ce sel platinique est peu soluble dans l'eau chaude et cristallise dans l'acide chlorhydrique chaud en petites aiguilles brillantes.

A l'analyse, 0 gr. 1105 de substance ont donné 0 gr. 0190 Pt.

0 gr. 1558 de substance cristallisée dans l'acide chlorhydrique ont donné 0 gr. 0266 Pt.

0 gr. 2571 de substance ont donné 0 gr. 2488 CO^2 et 0.0507 H^2O.

			Théorie : $(C^{12}H^{11}INO^3)PtCl^3$.
C.	26.39	—	26.29
H.	2.19	—	2.00
Pt.	17.19	17.08	17.73

Le sel *aurique* double s'obtient à l'état de cristaux floconneux. Il cristallise dans l'eau chaude en petites aiguilles jaunes, en se décomposant partiellement; même abandonnée sur de l'acide sulfurique, la solution laisse déposer de l'or.

L'analyse a donné les résultats suivants :

0 gr. 1461 de substance ont donné 0 gr. 0435 Au.

		Théorie : $C^{12}H^{11}INO^3.AuCl^4$.
Au.	29.77	28.69

Avec le chlorure de mercure, la solution de méthylchlorure de tarconine iodée donne un *sel mercurique double* qui cristallise dans l'eau chaude en longues aiguilles blanches.

Tarconine iodée



$C^{11}H^8INO^3.H^2O.$

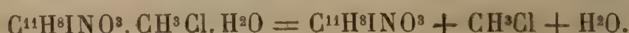
Le chlorure de méthyltarconine iodée, qui vient d'être décrit, a la constitution $C^{11}H^8INO^3.CH^3Cl.H^2O$. L'eau de cristallisation qu'il renferme ne peut pas être directement dosée, le sel se décomposant avant que l'eau soit chassée. La coloration rouge intense que prend le produit de décomposition m'a décidé à étudier de plus près la manière dont se conduit le sel étant exposé à des températures élevées. J'ai chauffé 2 gr. 8224 de méthylchlorure de tarconine iodée au bain d'huile en élevant graduellement la température à 180°. La décomposition a commencé à 130° et la substance a perdu de son poids 0 gr. 4824. Le résidu, une poudre rouge, a été repris par l'eau bouillante qui a laissé déposer en refroidissant de belles aiguilles rouge jaunâtre. La composition de celles-ci répond à la formule $C^{11}H^8INO^3.H^2O$. L'eau de cristallisation se dégage à 120°.

L'analyse a donné les nombres suivants :

0 gr. 1866 de substance ont donné à 120° 0 gr. 0100 H^2O.
0 gr. 2089 de substance ont donné 0 gr. 2888 CO^2 et 0 gr. 0565 H^2O.

		Théorie : $C^{11}H^8INO^3.H^2O$.
H^2O.	5.36	5.18
C.	37.70	38.04
H.	3.00	2.88

Le chlorure de méthyltarconine iodée s'est décomposé suivant l'équation :



$$C^{11}H^8INO^3.CH^3Cl.H^2O = C^{11}H^8INO^3 + CH^3Cl + H^2O.$$

La tarconine iodée anhydre est rouge foncé. Exposée à l'air, elle attire l'humidité.

Le *chlorhydrate de tarconine iodée* est aisément soluble. Il l'est moins en présence de l'acide chlorhydrique en excès. Il cristallise en aiguilles jaunes soyeuses dont la composition correspond à la formule :

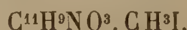


$$C^{11}H^8INO^3.HCl.2H^2O.$$

0 gr. 1831 de substance ont perdu à 120° 0 gr. 0173 H^2O et ont donné 0 gr. 0599 AgCl.

		Théorie : $C^{11}H^8INO^3.HCl.2H^2O$.
$2H^2O$.	9.44	8.93
HCl.	8.32	9.09

Iodure de tarconine méthylée



$$C^{11}H^9NO^3.CH^3I.$$

On sépare comme il a été indiqué plus haut l'iodure de tarconine méthylée de l'iodure de méthyltarconine iodée, et, par la cristallisation dans l'eau ou l'alcool, on l'obtient à l'état pur. Il cristallise en longues aiguilles jaunes réunies en faisceaux. Sa solution contenant de l'acide iodhydrique libre s'oxyde à l'air, et il se forme du *periodure* $C^{11}H^9NO^3.CH^3I.I^2$, qui s'obtient aussi par l'union directe de l'iode au méthyliodure de tarconine. Dans l'alcool ou l'acide acétique glacial, il cristallise en longues aiguilles brun rouge fusibles à 160°. Jörgensen a bien étudié les sels de l'hydroxyde de tarconine méthylée. Les propriétés décrites plus haut de cette substance, notamment la fluorescence jaune verdâtre intense de la solution étendue du chlorure et l'analyse du sel double de platine montrent que j'ai obtenu la base de Jörgensen.

A l'analyse, 0 gr. 2489 de sel platinique ont donné 0 gr. 0578 Pt.

		Théorie : $(C^{11}H^9NO^3.CH^3Cl)^2PtCl^4$.
Pt.	23.22	23.04

Quant aux propriétés du chlorure de tarconine méthylée, je puis compléter les données de Jörgensen. Il est aisément soluble dans l'eau et l'alcool; par l'addition d'éther à sa dissolution dans l'alcool chaud, il cristallise en petites aiguilles jaunâtres. J'ai pris ce sel pour point de départ des recherches que je vais décrire plus loin.

Tarconine.

J'ai tout d'abord cherché à préparer la tarconine par l'échauffement direct du chlorure de tarconine méthylée. Mais les expériences que j'ai faites dans ce but ont donné un résultat négatif.

Plus tard, j'ai trouvé qu'en chauffant de 140 à 150°, en tube scellé, du méthylchlorure de tarconine avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se sépare du chlorure de méthyle et il se forme le chlorhydrate d'une base que je crois être la tarconine, quoique

je n'aie pas encore nettement établi son identité avec la base que Wright (1) avait obtenue à l'aide de la tarconine bromée.

J'ai chauffé pendant quatre heures environ, de 140 à 150°, 1 gramme de chlorure de tarconine méthylée avec 7 grammes d'acide chlorhydrique concentré. Après le refroidissement, le contenu du tube offre une solution d'un rouge intense, chargée d'aiguilles blanches très minces. Le tube ouvert laisse échapper du chlorure de méthyle. Le produit de la réaction a été filtré sur de l'asbeste et lavé avec de l'acide chlorhydrique concentré. Par l'addition d'eau, la liqueur mère rouge prend une belle coloration vert foncé. Les aiguilles qui restent sur le filtre sont très solubles dans l'eau et l'alcool, mais elles peuvent être recristallisées dans l'acide chlorhydrique. La liqueur mère chlorhydrique se colore toujours en vert, étant évaporée ou soumise à l'ébullition. Cette coloration est due à la décomposition partielle du sel.

Le *chlorhydrate* purifié par recristallisation dans l'acide chlorhydrique a la composition répondant à la formule $C^{11}H^{9}NO^{3}.HCl.1\,1/2\,H^{2}O$.

A l'analyse, 0 gr. 1492 de substance ont donné 0 gr. 0810 AgCl.
0 gr. 1493 de substance ont donné 0 gr. 2706 CO^{2} et 0 gr. 0680 $H^{2}O$.

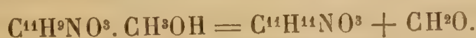
		Théorie : $C^{11}H^{9}NO^{3}.HCl.1\,1/2\,H^{2}O$.
C.	49.41	49.52
H.	5.06	4.87
Cl.	13.43	13.32

Lorsqu'on traite par la soude caustique le *chlorhydrate de tarconine*, la solution se colore d'abord en brun et laisse déposer un corps vert foncé, presque noir, qui se transforme par le repos en une masse floconneuse jaune. Je n'ai pas encore étudié de plus près cette réaction.

La solution du chlorhydrate donne avec le chlorure de platine un sel double sous forme d'un précipité amorphe jaune qui est soluble dans l'eau chaude sans manifester de tendance à cristalliser. Il est insoluble dans l'alcool.

Acide méthylcotarnique.

La solution fluorescente de la base ammonique, obtenue dans l'action de l'oxyde d'argent sur le chlorure de tarconine méthylée, laisse déposer, par l'ébullition vive, de petits cristaux brillants d'acide *méthylcotarnique*. Dans la vapeur d'eau qui se dégage, on peut démontrer la présence de l'aldéhyde formique. Il se produit donc ici la même décomposition que de Gerichten avait constatée chez le dérivé de la tarconine bromée :



$$C^{11}H^{9}NO^{3}.CH^{3}OH = C^{11}H^{11}NO^{3} + CH^{2}O.$$

Le liquide se boursouflant violemment pendant l'ébullition, on ne peut pas mener jusqu'au bout cette décomposition. Il faut filtrer et faire bouillir de nouveau la portion filtrée.

L'acide méthyltarconique est presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool. J'ai purifié le produit brut par dissolution dans l'acide acétique étendu qui a laissé indissous, en petite quantité, un corps brun foncé. La solution acétique a été précipitée par l'ammoniaque et a fourni un précipité jaune et floconneux. L'acide méthyltarconique est aisément soluble dans les acides minéraux et les alcalis insolubles dans l'ammoniaque. De ses dissolutions dans les alcalis, il est précipité par l'acide carbonique. Il forme avec l'acide acétique un éther peu stable, vu que la solution de son chlorhydrate, traitée par l'acétate de soude, donne aussitôt un précipité d'acide méthyltarconique libre.

L'analyse de l'acide a donné des nombres correspondant à la formule $C^{11}H^{11}NO^{3}$.
0 gr. 1331 de substance ont donné 0 gr. 3113 CO^{2} et 0 gr. 0664 $H^{2}O$.

(1) *Journal of the Chemical Society*, 1877, p. 535.

	Trouvé	Théorie : $C^{11}H^{11}NO^{3}$.
C.	63.72	64.38
H.	5.54	5.36

Le *chlorhydrate de l'acide méthyltarconique* est très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Il est difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique et cristallise en aiguilles blanches, minces et brillantes, qui forment des mamelons. Il contient de l'eau de cristallisation qu'il ne perd qu'en se décomposant.

Différentes analyses n'ont pas donné de résultats comparables.

Le *sulfate neutre de l'acide méthyltarconique* s'obtient en dissolvant l'acide dans une quantité exactement suffisante d'acide sulfurique. La solution aqueuse concentrée de ce sulfate, chauffée et traitée par l'alcool, fournit un précipité de petits cristaux jaunâtres. Desséchés à l'air, ceux-ci ont la composition $(C^{11}H^{11}NO^{3})^{2}H^{2}SO^{4}.6\,H^{2}O$), comme le montre l'analyse suivante :

0 gr. 2836 de substance desséchée à 120° ont donné 0 gr. 0504 $H^{2}O$ et 0 gr. 1040 $BaSO^{4}$.

	Trouvé	Théorie : $(C^{11}H^{11}NO^{3})^{2}H^{2}SO^{4}.6\,H^{2}O$.
$6\,H^{2}O$.	17.77	17.53
$H^{2}SO^{4}$.	15.42	15.99

Le sulfate desséché à 120° est très hygroscopique.

Lorsqu'on dissout l'acide méthylcotarnique dans de l'acide sulfurique en excès, la solution concentrée laisse déposer le bisulfate $C^{11}H^{11}NO^{3}.H^{2}SO^{4}.3\,H^{2}O$ en forme de petits prismes blancs.

A l'analyse, 0 gr. 2941 de substance desséchée à 120° ont donné 0 gr. 0432 $H^{2}O$ et 0 gr. 1880 $BaSO^{4}$.

	Trouvé	Théorie : $C^{11}H^{11}NO^{3}.H^{2}SO^{4}.3\,H^{2}O$.
$3\,H^{2}O$. . . . . , . . .	14.68	15.12
$H^{2}SO^{4}$.	26.88	27.45

Bromure de méthyltarconine bromée



$C^{11}H^{8}BrNO^{3}.CH^{3}Br.H^{2}O$.

Lorsqu'on ajoute de l'eau bromée à une solution aqueuse de chlorure de tarconine méthylée en agitant de temps en temps, le trouble qui se produit d'une façon passagère disparaît et, par un excès de brome, il se produit un précipité jaune et floconneux de *perbromure*. Si l'on continue d'ajouter du brome, il se forme un bromure rouge et lourd qui contient plus de brome que le précédent. Exposé à l'air, ce bromure supérieur perd du brome pour se convertir dans le perbromure jaune.

Le perbromure jaune $C^{11}H^{8}BrNO^{3}.CH^{3}Br.Br^{2}$ peut être cristallisé dans l'alcool ou l'acide acétique glacial. Mais il se décompose légèrement dans le premier de ces dissolvants, son brome oxydant l'alcool. Il met également du brome en liberté étant bouilli avec de l'acide acétique glacial. Il cristallise en tablettes jaunes qui fondent et se décomposent à 165°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

0 gr. 1577 de substance ont donné 0 gr. 1666 AgBr.
0 gr. 1816 — 0 gr. 1890 AgBr.

	I	II	Théorie : $C^{11}H^{8}BrNO^{3}.CH^{3}Br.Br^{2}$.
Br^{3}.	44.95	44.25	44.68

Par l'ébullition avec de l'alcool, le perbromure donne naissance au *bromure de méthyltarconine bromée* $C^{11}H^{8}BrNO^{3}.CH^{3}Br.H^{2}O$. On obtient celui-ci plus facilement en décomposant par l'hydrogène sulfuré le perbromure en solution aqueuse. Cette décom-

position s'opère rapidement à chaud et la solution concentrée filtrée laisse déposer le bromure en forme d'aiguilles jaune de soufre. Si la solution est abandonnée à elle-même pendant un certain temps, il se forme des cristaux prismatiques isolés qui détruisent les aiguilles, surtout par l'échauffement. Le bromure de méthyltarconine bromée cristallise avec une molécule d'eau qu'il perd à 110°. La composition de ses deux formes cristallines est la même, ainsi qu'il ressort des analyses suivantes :

0 gr. 2134 de substance (aiguilles) ont donné 0 gr. 0094 H^2O et 0 gr. 1026 AgBr.

0 gr. 2506 de substance (prismes) ont donné 0 gr. 0115 H^2O.

			Théorie : $C^{11}H^8BrNO^3.CH^3Br.H^2O$.
H^2O.	4.40	4.58	4.66
Br.	20.20	—	20.25

0 gr. 2283 de substance anhydre ont donné 0 gr. 3168 CO^2 et 0 gr. 0644 H^2O.

0 gr. 2329 de substance anhydre (directement précipitée) ont donné 0 gr. 1165 AgBr.

0 gr. 1924 de substance anhydre (calcinée avec CaO) ont donné 0 gr. 1935 AgBr.

		Théorie : $C^{11}H^8BrNO^3.CH^3Br$.
C.	37.84	37.92
H.	3.13	2.91
Br^1.	21.32	21.22
Br^2.	42.72	42.44

Le *chlorure de méthyltarconine bromée*, qui s'obtient en faisant digérer ce bromure avec du chlorure d'argent, est très facilement soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool froid. Il cristallise en aiguilles minces. Traité en solution aqueuse par du chlorure de platine, il forme un sel platinique $(C^{11}H^8Br.CH^3Cl)^2PtCl^4$ qui peut être recristallisé dans l'eau chaude.

A l'analyse, 0 gr. 2300 de ce sel ont donné 0 gr. 0444 Pt.

		Théorie : $(C^{11}H^8Br.CH^3Cl)^2PtCl^4$.
Pt.	19.30	19.38

En précipitant par du chlorure d'or la solution de chlorure de méthyltarconine bromée, on obtient le sel aurique double $C^{11}H^8BrNO^3.CH^3ClAuCl^3$, qui cristallise dans l'eau chaude en aiguilles jaunes minces en se décomposant légèrement.

0 gr. 0660 de ce sel ont donné à l'analyse 0 gr. 0224 Au.

		Théorie : $C^{11}H^8BrNO^3.CH^3Cl.AuCl^3$.
Au	33.94	32.69

Acide méthyltarconique bromé



$C^{11}H^{10}BrNO^3$.

Lorsqu'on traite le bromure de méthyltarconine bromée en solution aqueuse par l'oxyde d'argent et qu'on fasse bouillir la solution après addition d'hydrate de baryte, il se forme le sel de baryum de l'acide méthyltarconique bromé. En chauffant celui-ci avec de l'acide acétique, on obtient l'acide méthyltarconique bromé fusible à 233°. Comme je l'ai dit dans l'introduction, cet acide est le même composé que de Gerichten avait obtenu d'une autre façon.

Deuxième Mémoire.

(*Liebig's Annalen*, volume 247, livraison 2.)

Dans le premier mémoire, j'ai émis l'avis que le groupement atomique qui détermine la décomposition caractéristique de l'hydroxyde de tarconine méthylée en acide méthyltarconique et aldéhyde formique, ou y prend part, ce groupement atomique doit

déjà préexister dans la molécule de narcotine, attendu que celle-ci donne naissance à l'hydroxyde de tarconine méthylée étant simplement soumise à l'ébullition, en solution alcoolique, avec de l'iode, c'est-à-dire, dans des conditions qui ne peuvent pas déterminer une modification intime de la molécule. Si cette manière de voir était juste, il fallait s'attendre à ce que la narcotine, transformée en base ammonique, se comportât exactement comme l'hydroxyde de tarconine méthylée.

Cet ordre d'idées m'a décidé à étudier les produits d'addition à la narcotine des alkyles halogénés, et j'ai commencé par le dérivé méthylique, Beckett et Wright (1) ayant observé que l'hydroxyde de narcotique éthylée se décomposerait en narcotine et alcool éthylique.

Hydroxyde de narcotine méthylée et ses sels.

Déjà à la température ordinaire, la narcotine se combine à l'iodure de méthyle. Par l'echauffement pendant plusieurs heures avec de l'iodure de méthyle en excès, la transformation peut être menée à fin même en vase ouvert. *L'iodure de narcotine méthylée* s'obtient sous forme d'une huile épaisse insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool.

En faisant digérer avec du chlorure d'argent l'iodure en solution aqueuse, on obtient un composé qui est indubitablement analogue à celui décrit par Zincke et Lawson (2) sous le nom *d'iodure argentique de diméthyltoluolazammonium* $C^7H^6N^3(CH^3)^2I.2AgI$. Le produit final de la réaction, le *chlorure de narcotine méthylée* est aisément soluble dans l'eau et l'alcool. La solution concentrée se prend, par le repos prolongé, en une masse d'aiguilles blanches.

La solution du chlorure donne avec le chlorure de platine un précipité floconneux qui devient rapidement cristallin par l'échauffement.

Le *sel platinique double* $(C^{22}H^{23}NO^7.CH^3Cl)^2.PtCl^4$ est à peu près insoluble dans l'eau; de sa dissolution chaude dans l'alcool étendu, il cristallise en petites aiguilles jaunes. L'analyse a donné les nombres suivants :

0 gr. 2468 de substance ont donné 0 gr. 0385 Pt.

		Théorie : $(C^{22}H^{23}NO^7.CH^3Cl)^2.PtCl^4$.
Pt.	15.59	15.38

Le *sel aurique double* est insoluble et stable même dans l'eau chaude. Dans l'alcool étendu, il cristallise en aiguilles jaunes.

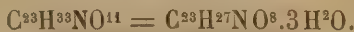
Avec le *chlorure de mercure*, la solution de méthylchlorure de narcotine forme un précipité fondant dans l'eau, insoluble dans l'eau chaude et l'alcool.

Avec le carbonate de soude et l'ammoniaque, cette solution ne donne pas de précipité. Mais par l'addition de soude caustique, il se précipite un composé lourd qui, chauffé à une chaleur douce sous l'eau, fond en une huile claire. Il est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Ce composé n'est probablement autre que l'*hydroxyde de narcotine méthylée;* je n'ai pas tenté de l'obtenir à l'état pur pour l'analyse, les expériences ayant eu peu de chances de réussir en raison de la grande instabilité de la base.

En effet, lorsqu'on abandonne de l'hydroxyde de narcotine méthylée avec de l'eau, il se prend au bout d'un certain temps en une masse de petites aiguilles blanches constituées par une nouvelle base : la *pseudonarcéine.*

Pseudonarcéine



$$C^{23}H^{33}NO^{11} = C^{23}H^{27}NO^8.3H^2O.$$

La transformation de l'hydroxyde narcotine méthylée en pseudonarcéine s'opère plus rapidement et complètement lorsqu'on fait bouillir celui-là avec de l'eau, ou mieux

(1) *Journal of the Chemical Society*, 1876, p. 168.
(2) *Annalen*, vol. 240, p. 128.

encore, lorsqu'on le couvre d'une couche d'eau et qu'on y fait passer de la vapeur. On peut opérer la transformation d'une façon encore plus simple, en ajoutant à l'hydroxyde de narcotine méthylée la quantité équivalente de soude caustique et en traitant par la vapeur.

La pseudonarcéine est peu soluble dans l'eau froide, aisément soluble dans l'eau chaude et l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle cristallise en minces aiguilles blanches qui prennent sur le filtre l'aspect du feutre. Leur point de fusion est situé vers 175°, mais la température de la fusion dépend du mode de l'échauffement. La pseudonarcéine perd à 100°, trois molécules d'eau (elle commence par perdre une partie de son eau étant abandonnée sur de l'acide sulfurique) et par l'éhauffement prolongé de 140 à 150°, elle se décompose en donnant naissance à des bases volatiles sentant la méthylamine.

0 gr. 2446 de substance ont perdu à 100° 0 gr. 0282 H^2O.
0 gr. 1716 — — 0 gr. 0440 H^2O.
0 gr. 1716 de substance desséchée à l'air ont donné 0 gr. 3447 CO^2 et 0 gr. 1054 H^2O.
0 gr. 2096 — — 0 gr. 4269 CO^2 et 0 gr. 1253 H^2O.

					Théorie : $C^{23}H^{33}NO^{11}$.
$3H^2O$. . . .	11.57	10.21	—	—	10.82
H.	—	—	6.82	6.64	6.61
C.	—	—	54.78	55.55	55.31

0 gr. 2074 de substance desséchée à 100° ont donné 0 gr. 4698 CO^2 et 0 gr. 1203 H^2O.
0 gr. 2544 — — 0 gr. 5718 CO^2 et 0 gr. 1452 H^2O.

			Théorie : $C^{23}H^{27}NO^8$.
H.	6.44	6.34	6.06
C.	61.77	61.29	62.02

La pseudonarcéine montre des réactions de coloration caractéristiques. L'iode la colore en bleu; avec l'eau chlorée et l'ammoniaque, elle prend une coloration rouge; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune brun qui devient violet sale par l'échauffement.

La réaction par l'iode est très sensible. Lorsqu'on prépare la pseudonarcéine directement avec l'iodure de narcotine méthylée, la substanée retient toujours une trace d'acide iodhydrique qui finit par communiquer une coloration bleue aux cristaux primitivement blancs.

Dissoute dans l'acide acétique, la pseudonarcéine est incapable de dévier la lumière polarisée.

La pseudonarcéine est soluble dans les alcalis et l'ammoniaque, insoluble dans le carbonate de soude. L'acide carbonique la précipite de ses dissolutions dans les alcalis. Elle cristallise dans l'acide acétique sans se modifier; avec les acides minéraux, elle forme, au contraire, des sels bien définis.

La pseudonarcéine reste inaltérée étant soumise à l'ébullition avec du chlorure ferrique; elle se décompose par l'échauffement à 150° avec de l'eau.

L'anhydride acétique attaque à l'ébullition la pseudonarcéine; le permanganate de potasse l'oxyde, en solution alcaline, même à froid.

Sulfate de pseudonarcéine $(C^{23}H^{27}NO^8)^2H^2SO^4.2H^2O$. — La dissolution de la base dans l'acide sulfurique étendu et chaud laisse déposer, par le refroidissement, le sulfate en forme d'aiguilles minces groupées autour d'un centre. Le sel perd son eau de cristallisation vers 110°.

A l'analyse, 0 gr. 3668 de substance ont donné 0 gr. 0146 H^2O et 0 gr. 0813 $BaSO^4$.

		Théorie : $(C^{23}H^{27}NO^8)^2H^2SO^4.2H^2O$.
$2H^2O$.	3.96	3.51
H^2SO^4	9.31	9.57

Chlorhydrate de pseudonarcéine ($C^{23}H^{27}NO^8.HCl.3H^2O$).— Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique sur la base, elle se boursoufle, se dissout et, au bout d'un certain temps, la dissolution laisse déposer un sel cristallin. Pour dissoudre la base, il faut employer de l'acide chlorhydrique en excès. La dissolution chaude laisse pour la plupart déposer en refroidissant des aiguilles minces réunies en faisceaux ; mais souvent le liquide commence par laisser déposer quelques cristaux prismatiques et ce n'est qu'alors qu'il se remplit de faisceaux d'aiguilles. Celles-ci disparaissent peu à peu et le liquide ne contient finalement que des cristaux prismatiques.

L'analyse a donné les résultats suivants :

0 gr. 4221 de substance ont donné 0 gr. 1151 AzCl.
0 gr. 4214 — à 120° 0 gr. 0406 H^2O.

		Théorie : $C^{23}.H^{27}.NO^8.HCl.3H^2O$.
$3H^2O$.	9.63	10.08
HCl.	6.74	6.59

La dissolution concentrée de pseudonarcéine dans l'acide chlorhydrique donne avec le chlorure de platine un précipité jaune amorphe qui devient cristallin étant chauffé. La dissolution étendue chaude laisse déposer, en refroidissant, le *sel platinique double* en forme d'aiguilles minces. Ce sel est presque insoluble dans l'eau ; il cristallise dans l'acide chlorhydrique sous forme de prismes aplatis microscopiques ; il fond de 196 à 198°. Le sel platinique est anhydre, attendu qu'il ne perd rien de son poids étant chauffé à 120°.

L'analyse a donné les nombres suivants :

0 gr. 2060 de substance ont donné 0 gr. 0302 Pt.
0 gr. 6429 — 0 gr. 0926 Pt.
0 gr. 2981 — 0 gr. 4544 CO^2 et 0 gr. 1226 H^2O.

			Théorie : $(C^{23}H^{27}NO^8HCl)^2PtCl^4$.
Pt.	14.66	14.40	14.91
H.	4.83	—	4.30
C.	41.57	—	41.57

Le *sel aurique double* de la pseudonarcéine se précipite à l'état floconneux. Par l'échauffement de la solution, il fond en formant une huile rouge ; il cristallise dans l'alcool, par l'addition d'eau, en aiguilles rouge jaunâtre dont le point de fusion est situé à 130°.

Le *sel mercurique double* cristallise en petites aiguilles, lorsqu'on laisse refroidir une solution de pseudonarcéine traitée à chaud par le chlorure de mercure. Les cristaux sont fusibles de 120 à 123°.

En traitant par l'acide iodhydrique et l'iode une solution alcoolique de pseudonarcéine, on obtient de petites aiguilles brunes à éclat soyeux qui, au contact de l'eau, fournissent une solution bleue.

Les observations qui viennent d'être relatées ayant démontré que l'hydroxyde de narcotine méthylée se transformait facilement en une nouvelle base, la pseudonarcéine, il m'a paru intéressant d'étudier aussi l'hydroxyde de narcotine éthylée qui, suivant Beckett et Wright, se comporterait autrement que le composé méthylique correspondant : il se décomposerait en alcool éthylique et narcotine. Cette assertion de Beckett et Wright est complètement erronée. Le composé éthylique se comporte comme le composé méthylique et fournit, dans des conditions analogues, une *pseudohomonarcéine*.

Hydroxyde de narcotine éthylée et ses sels.

On obtient l'iodure et le bromure de cette base en faisant agir de l'iodure d'éthyle et du bromure d'éthyle sur de la narcotine. Avec le bromure d'éthyle, il faut opérer en

vase clos. L'iodure est peu soluble dans l'eau froide et présente une huile épaisse ; le bromure est aisément soluble dans l'eau et l'alcool.

Le *chlorure* préparé avec l'iodure de narcotine méthylée est aisément soluble, il ne s'obtient pas à l'état cristallin ; sa solution donne avec le chlorure de platine un sel double peu soluble. Il se combine avec le chlorure de mercure en formant un sel soluble dans l'eau chaude.

Le chlorure de narcotine éthylée se comporte avec les alcalis exactement comme le composé méthylique correspondant. La soude caustique précipte une masse qui fond dans l'eau chaude. Abandonnée à elle-même ou soumise à l'ébullition avec de l'eau, la base se transforme en pseudohomonarcéine.

Pseudohomonarcéine.



$C^{24}H^{29}NO^8.3H^2O.$

Le pseudohomonarcéine ressemble beaucoup par ses propriétés à son homologue ; elle est plus soluble que celle ci dans l'eau et l'alcool. Insoluble dans l'éther, elle se dissout dans les alcalis dont elle est précipitée par l'acide carbonique. Elle cristallise en aiguilles minces qui fondent et se décomposent vers 173°. La pseudohomonarcéine perd à 100° ses trois molécules d'eau de cristallisation.

A l'analyse, 0 gr. 3838 de substance on donné 0 gr. 0328 H^2O.
0 gr. 1764 — 0 gr. 3646 et 0 gr. 1100 H^2O.

		Théorie : $C^{24}H^{29}NO^8.3H^2O$.
C.	56.36	56.14
H.	6.93	6.82
$3H^2O$.	10.29	10.52

De même que la pseudonarcéine, la pseudohomonarcéine fournit avec l'iode un précipité bleu.

Le chlorhydrate et le sulfate de pseudohomonarcéine sont facilement solubles dans l'eau. Le sel mercurique double forme des aiguilles solubles dans l'eau chaude.

La solution du chlorhydrate donne avec le chlorure de platine un précipité insoluble dans l'eau. Le *sel platinique double* cristallise dans l'acide chlorhydrique étendu en petites aiguilles jaunes.

L'analyse a donné les résultats suivants :

0 gr. 3910 de substance ont donné 0 gr. 0562 Pt.
0 gr. 2816 — 0 gr. 4374 CO^2 et 0 gr. 1224 H^2O.
0 gr. 3461 — 0 gr. 5345 CO^2 et 0 gr. 1520 H^2O.

			Théorie : $(C^{24}H^{29}NO^8.HCl)^2PtCl^4.2H^2O$.
H.	4.83	4.88	4.54
C.	42.36	42.11	42.26
Pt	14.37		14.25

A 130°, le sel platinique ne perd pas encore son eau de cristallisation.

La *pseudonarcéine* est tellement semblable, dans ses propriétés, à la *narcéine*, que je croyais devoir reconnaître l'identité des deux bases. La composition des substances cristallisées est la même : $C^{22}H^{33}NO^{11}$. Les analyses de leurs sels n'ont pas permis de constater que la pseudonarcéine y entre pour la molécule $C^{23}H^{27}NO^8$, tandis que la narcéine fournit la molécule $C^{23}H^{29}NO^9$. L'analyse de la pseudonarcéine desséchée à 100° a seule démontré que celle-ci a, à l'état anhydre, la composition $C^{23}H^{27}NO^8$.

D'ailleurs les données qu'on trouve dans la littérature sur la narcéine se rapportent à des préparations plus ou moins souillées d'impuretés. Dans le tableau suivant, j'ai

mis en regard les propriétés respectives de la *pseudonarcéine* et d'une *narcéine* obtenue par Merck.

Pseudonarcéine : $C^{23}H^{29}NO^{8}.3H^{2}O$	Narcéine : $C^{23}H^{27}NO^{9}.2H^{2}O$
Point de fusion situé vers 175°.	Point de fusion situé vers 165°.

N'agissent pas sur la lumière polarisée.

Se colorent par l'eau chlorée et l'ammoniaque en rouge, se dissolvent dans l'acide sulfurique étendu avec une coloration jaune brun ou jaune rouge qui devient violet sale par l'échauffement.

Ne s'altèrent pas étant soumises à l'ébullition avec du chlorure ferrique.

Sont solubles dans les alcalis et l'ammoniaque.

Les *chlorhydrates* ne sont stables qu'en présence de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse. Mouillées d'acide chlorhydrique, les bases se boursouflent, se dissolvent et et laissent déposer les sels respectifs. Les chlorhydrates cristallisent des solutions chaudes en aiguilles qui changent en cristaux prismatiques.

Les *sulfates* forment des aiguilles minces.

Les *sels platiniques doubles* cristallisent dans l'acide chlorhydrique en cristaux prismatiques microscopiques qui sont quelquefois disposés en forme de peigne.

Point de fusion, 196 à 198°.	Point de fusion, 195 à 196°.

Les *sels mercuriques doubles* cristallisent en petites aiguilles.

Point de fusion, 120 à 123°.	Point de fusion, 118 à 120°.

Les *sels auriques doubles* s'obtiennent à l'état de précipités floconneux qui fondent dans l'eau.

La concordance presque complète des propriétés de ces deux bases explique suffisamment le fait qu'on les ait jusqu'ici confondues. Les différences qui existent entre les points de fusion des bases et entre ceux de leurs sels doubles doivent être attribuées à l'impureté de la narcéine naturelle.

Les deux formes de *chlorhydrates* mentionnées dans le tableau ci-dessus avaient déjà été décrites une fois (1). Petit croit que la formation des aiguilles est déterminée par la présence de l'acide chlorhydrique en excès. Préparée dans les mêmes conditions, la solution de chlorhydrate de narcéine a laissé déposer des cristaux plus tard que celle du chlorhydrate de pseudonarcéine. Les aiguilles du chlorhydrate de narcéine qui sont stables pendant un espace de temps plus prolongé que celles du chlorhydrate de pseudonarcéine, se transforment immédiatement en prismes *au contact d'un cristal prismatique de ce dernier sel.* La coloration bleue décrite par Hesse ne se produit pas par l'addition de deux molécules d'acide chlorhydrique à la narcéine de Merck.

De même que Claus et Meixner (2), j'ai observé le sel platinique double de la narcéine à l'état anhydre (il semble plus soluble que celui de la pseudonarcéine). J'ai constaté qu'il ne s'altère pas étant bouilli avec du chlorure ferrique.

Le point de fusion 145° attribué primitivement à la narcéine a récemment été vérifié par Hesse. Suivant ce savant, la narcéine perd à 100° son eau de cristallisation et fond vers 140° en se décomposant. J'ai donné plus haut le point de fusion 165°; cependant, par l'échauffement prolongé, la narcéine se décompose et devient fusible vers 140°.

La formation de la pseudonarcéine par l'hydroxyde de narcotine méthylée suivant l'équation :



$$C^{22}H^{23}NO^{7}.CH^{3}OH + 3H^{2}O = C^{23}H^{27}NO^{8}.3H^{2}O$$

est une réaction analogue à celle observée chez les bases piperidiniques et expliquée par

(1) *Bulletin de la Société chimique*, vol. 18, p. 514.
(2) *Neues Handworterbuch der Chemie*, vol. 4, p. 676.

A.-W. Hoffmann et Ladenburg; il se produit dans celles-ci la solution d'un noyau pyridinique.

La supposition qui m'a décidé à étudier les produits d'addition des alkyles halogénés à la narcotine a été confirmée par mes observations, car le dédoublement plusieurs fois mentionné de l'hydroxyde de tarconine méthylée est sans doute déterminé par le groupement atomique qui joue également un rôle important dans la transformation de la narcotine en pseudonarcéine. L'atome de carbone qui se sépare à l'état d'aldéhyde formique provient probablement du noyau de pyridine. Un fait analogue a été constaté par Hantzsch (1) dans la décomposition de l'hydrate de méthyldicarbocollidinium en méthylpseudolutidostyrile, acide acétique et acide carbonique. En se basant sur cette interprétation, on peut se faire une idée des rapports qui existent d'un côté, entre la tarconine bromée et l'acide méthylbromotarconique, et, d'autre côté, entre la tarconine bromée et l'acide apophyllénique.

Je dois cependant renoncer à développer les spéculations qui m'ont déjà conduit trop loin, dans le premier mémoire, attendu que les idées que j'y ai énoncées demandent à être confirmées à plusieurs points de vue. Un fait reste pourtant acquis : c'est que la formation d'iodure de tarconine méthylée quartenaire par le triodure de narcotine trouve son explication la plus simple dans la supposition que le groupement atomique



La transformation de la narcotine en pseudonarcéine m'a suggéré l'idée de faire des expériences analogues avec l'hydrocotarnine et la cotarnine. Les recherches que j'ai déjà commencées promettent des résultats concluants (2).

Troisième Mémoire.

(*Liebig's Annalen*, volume 249, livraison 1.)

Ainsi que le comporte le plan de mon travail, je vais décrire dans ce mémoire, les recherches que j'ai faites sur les produits d'addition d'alkyles halogénés à la cotarnine et à l'hydrocotarnine. Je communique ici les premiers résultats obtenus, pour m'assurer ce champ de travail qui me paraît avoir une très grande importance.

Action de l'iodure de méthyle sur la cotarnine.

La cotarnine entre facilement en réaction avec l'iodure de méthyle, et la combinaison donne lieu à un dégagement considérable de chaleur.

Le produit de la réaction, débarrassé de l'excès d'iodure de méthyle, a été dissous dans une grande quantité d'eau. Il n'offre pas une combinaison uniforme, mais un mélange de deux corps qui sont faciles à isoler, grâce à leur solubilité différente dans l'eau. Le corps plus soluble est l'*iodhydrate de cotarnine*, l'autre est une combinaison $C^{14}H^{20}NO^4I$, que je nomme *iodure de cotarnméthine méthylée*.

L'*iodhydrate de cotarnine* $C^{12}H^{13}NO^3HI$ n'a pas encore été décrit. Il forme des aiguilles jaunâtres brillantes qui sont peu solubles dans l'eau froide et l'alcool froid.

L'analyse a donné les résultats suivants :

0 gr. 2016 de substance ont donné 0 gr. 0758 H^2O et 0 gr. 3982 CO^2
0 gr. 2212 — — 0 gr. 1487 AgI.

---

(1) *Berichte*, vol. 17, p. 1019 et 2903.
(2) La méthode de préparation de la narcéine a été l'objet d'une demande de brevet en octobre 1887 (voir ce brevet, *Moniteur scientifique*, 1888, septembre, p. 1101. livr. 561). Dr Q.

		Théorie : $C^{12}H^{14}NO^{8}I$.
H.	4.12	4.03
C.	41.83	41.49
J.	36.32	36.59

Si l'on traite la solution aqueuse chaude de l'iodhydrate par de la soude caustique et qu'on laisse refroidir, la cotarnine cristallise en aiguilles aplaties qui fondent entre 132° et 133° en se décomposant. J'ai trouvé le même point de fusion chez la base préparée directement avec de la narcotine. Blyth (1) affirme que le point de fusion de la cotarnine est situé à 100° ; suivant Beckett et Wright (2), elle fond vers 120°.

Notons ici que, pour préparer la cotarnine avec de la narcotine, il est plus avantageux d'employer le manganèse que l'acide azotique, suivant la méthode d'Anderson (3). Le premier procédé est très commode et fournit un bon rendement : on obtient jusqu'à 40 pour 100 en poids de la narcotine employée.

Iodure de cotarnméthine méthylée



$C^{14}H^{20}NO^{4}I$.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide et aisément soluble dans l'eau chaude. Par le refroidissement rapide de sa solution concentrée, il cristallise en aiguilles réunies en faisceaux qui se décomposent peu à peu avec formation d'une poudre lourde. En faisant cristalliser lentement une solution d'iodure de cotarnméthine méthylée, ce sel forme de longues aiguilles jaune de soufre ou des cristaux prismatiques brillants et peu colorés. Il est peu soluble dans l'alcool. Ses solutions ne sont pas colorées en jaune comme celles de l'iodhydrate de cotarnine.

Analyse :

0 gr. 1482 de substance ont donné 0 gr. 0875 AgI
0 gr. 2038 — — 0 gr. 1203 AgI
0 gr. 1394 — — 0 gr. 0694 H^2O et 0 gr. 2214 CO^2
0 gr. 1748 — — 0 gr. 0868 H^2O et 0 gr. 2768 CO^2.

			Théorie : $C^{14}H^{20}NO^{4}I$.
H.	5.53	5.51	5.08
C.	43 39	43.17	42.74
J.	32.02	32.03	32.31

Chlorure de cotarnméthine méthylée



$C^{14}H^{20}NO^{4}Cl. 3 H^2O$.

En faisant digérer avec du chlorure d'argent l'iodure de cotarnméthine méthylée, on obtient le chlorure correspondant qui cristallise dans l'alcool en feuillets brillants et se dépose de sa solution aqueuse en gros cristaux à éclat vitreux. Il jouit d'une grande puissance de cristallisation. A 100°, les cristaux perdent les trois molécules d'eau qu'ils renferment.

Analyse :

0 gr. 2452 de substance ont perdu 0 gr. 0344 H^2O.
0 gr. 1984 — ont donné 0 gr. 0799 AgCl
0 gr. 1268 — — 0 gr. 0888 H^2O et 0 gr. 2238 CO^2.

(1) *Liebig's Annalen*, vol. 50, p. 39.
(2) *Journal Chemic. Society*, 1875, p. 573.
(3) *Liebig's Annalen*, vol. 86, p. 189.

		Théorie : $C^{14}H^{20}NO^4Cl.3H^2O$.
$3H^2O$.	16.06	15.19
H.	7.18	7.31
C.	48.13	47.25
Cl.	9.95	9.77

Par l'addition de chlorure de platine à la solution aqueuse de chlorure de cotarnméthine méthylée, le *sel platinique double* s'obtient sous forme d'un précipité jaune orangé. Il est insoluble dans l'eau chaude et cristallise en aiguilles minces. L'analyse a donné les nombres suivants :

0 gr. 1076 de substance ont donné 0 gr. 0416 H^2O et 0 gr. 1436 CO^2 (1)
0 gr. 1636 — — 0 gr. 0342 Pt.

		Théorie : $(C^{14}H^{20}NO^4Cl)^2PtCl^4$.
H.	4.29	4.25
C.	36.41	35.76
Pt.	20.90	20.70

Avec le chlorure de mercure, le chlorure de cotarnméthyne méthylée donne un précipité cristallin blanc qui est soluble dans l'eau chaude et cristallise en aiguilles brillantes.

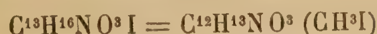
Il ne précipite pas par le ferrocyanure de potassium, mais il donne un précipité avec le *ferricyanure de potassium*. Ce précipité est jaune. Il est soluble dans l'eau chaude et forme de petits cristaux.

Traité en solution alcoolique par l'iodure de potassium iodé, le chlorure de cotarnméthine méthylée fournit un *periodure* qui est soluble dans l'alcool chaud et cristallise en petites aiguilles brun violet.

Comme il ressort des observations qu'on va lire plus loin, la cotarnine, traitée par l'iodure de méthyle, non seulement fixe une molécule d'iodure de méthyle, mais s'empare encore d'un autre groupe méthyle :

Cotarnine : $C^{12}H^{13}NO^3$

Iodure de cotarmine méthylée qui devrait résulter de la réaction :



$$C^{13}H^{16}NO^3I = C^{12}H^{13}NO^3\,(CH^3I)$$

Iodure de cotarnméthine méthylée : $C^{14}H^{20}NO^4I$.

Avant d'expliquer ce résultat inattendu, je crois nécessaire de mentionner un dédoublement que subit l'iodure de cotarnméthine méthylée, dédoublement qui fournit un point d'appui sûr pour juger de la position qu'occupent les deux groupes méthyle.

Dédoublement de l'hydroxyde de cotarnméthine méthylée.

Si l'on traite par la soude caustique une solution d'iodure de cotarnméthine méthylée, ou mieux encore, une solution du chlorure qui est plus soluble, il se forme des gouttes huileuses claires et l'on perçoit aussitôt l'odeur intense d'une base volatile. La solution étant refroidie, les gouttes huileuses se solidifient en une masse cristalline blanche. La base des sels qui nous occupent, l'hydroxyde de cotarnméthine méthylée, se dédouble dans cette réaction, suivant l'équation :



$$C^{14}H^{20}NO^4\,(OH) = C^{11}H^{10}O^4 + N(CH^3)^3 + H^2O,$$

(1) Je n'ai pu découvrir la raison pour laquelle les analyses de l'iodure, du chlorure et du chloroplatinate ont donné trop de carbone.
Les sels ne peuvent pas avoir une composition autre que celle indiquée plus haut.

en un composé indifférent, $C^{11}H^{10}O^4$ (qui, d'après son origine et ses propriétés kétoniques, peut être désignée par le nom de *cotarnone*) et *triméthylamine*. En solution étendue, le dédoublement s'effectue nettement par l'échauffement au bain-marie avec un équivalent d'alcali caustique.

Il ressort de ce dédoublement que les deux groupes méthyle qui sont introduits dans la molécule de cotarnine sont fixés sur l'atome d'azote. Le fait que dans la cotarnine un groupe méthyle est fixé sur l'atome d'azote a été démontré antérieurement par de Gerichten (1). La formule moléculaire de l'iodure de cotarnméthine méthylée peut donc être représentée comme il suit :



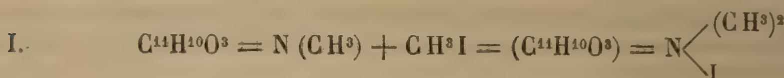
$$C^{14}H^{20}NO^4I = (C^{11}H^{11}O^4)\,N\,(CH^3)^3I.$$

Si l'on considère la cotarnine comme *une base tertiaire*, comme un *dérivé pyridinique* qui possède la structure moléculaire propre aux dérivés de la pyridine, ou, pour être plus précis, si l'on considère la cotarnine comme dérivant de l'hydropyridine, la formation de l'iodure de cotarnméthylne méthylée peut être expliquée de la façon suivante :

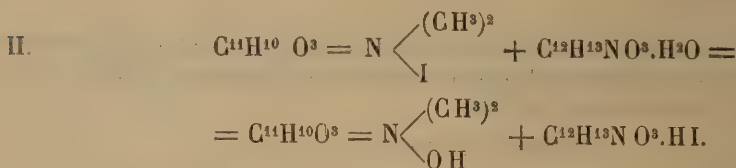
L'iodure semble être le produit définitif de plusieurs réactions non encore observées séparément.

La cotarnine fixerait d'abord une molécule d'iodure de méthyle, et dans la deuxième phase, il se formerait un hydroxyde de cotarnine ammonium, qui, dans la troisième phase se transformerait *avec solution du noyau pyridinique*, en une base tertiaire isomérique. Dans la dernière phase, celle-ci formerait avec l'iodure de méthyle le produit définitif stable.

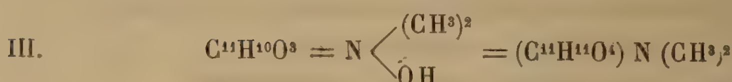
Ces réactions pourraient être exprimées par les équations suivantes :



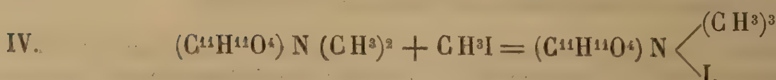
$$\text{I.}\quad C^{11}H^{10}O^3 = N\,(CH^3) + CH^3I = (C^{11}H^{10}O^3) = N\begin{cases}(CH^3)^2\\ I\end{cases}$$



$$\text{II.}\quad C^{11}H^{10}O^3 = N\begin{cases}(CH^3)^2\\ I\end{cases} + C^{12}H^{13}NO^3.H^2O = $$
$$= C^{11}H^{10}O^3 = N\begin{cases}(CH^3)^2\\ OH\end{cases} + C^{12}H^{13}NO^3.HI.$$

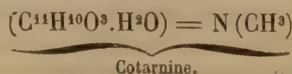


$$\text{III.}\quad C^{11}H^{10}O^3 = N\begin{cases}(CH^3)^2\\ OH\end{cases} = (C^{11}H^{11}O^4)\,N\,(CH^3)^2$$



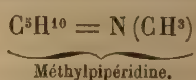
$$\text{IV.}\quad (C^{11}H^{11}O^4)\,N\,(CH^3)^2 + CH^3I = (C^{11}H^{11}O^4)\,N\begin{cases}(CH^3)^3\\ I.\end{cases}$$

Le mécanisme de la réaction, qui amène la transformation de la cotarnine en *cotarnone*, rappelle la conversion de la méthylpidéridine en iodure de diméthylpipérylammonium, diméthylpipéridine, iodure de triméthylpipérylammonium et pipérylène (2). L'analogie (apparente !) se fait jour quand on met en regard les formules suivantes :



$$(C^{11}H^{10}O^3.H^2O) = N\,(CH^3)$$

Cotarnine.



$$C^5H^{10} = N\,(CH^3)$$

Méthylpipéridine.

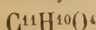
—	 $C^5H^{10} = N\,(CH^3)^2I$
—	 $C^5H^9N\,(CH^3)^2$

(1) *Liebig's Annalen*, etc., vol. 210, p. 85.
(2) A.-W. Hoffmann, *Berichte*, vol. 14, p. 659.
Howard et Roser, *Berichte*, vol. 19, p. 1602.
Ladenburg, *Berichte*, vol. 16, p. 2058.



$(C^{11}H^{11}O^{4})\,N\,(CH^{3})^{3}J$

Iodure de cotarméthine méthyle.



$C^{11}H^{10}O^{4}$

Cotarnone.



$C^{5}H^{9}\,N\,(CH^{3})^{3}I$

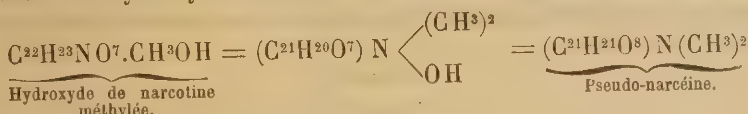
Iodure de triméthylpypérylammonium.



$C^{5}H^{8}$

Pipérylène.

Tandis que la transformation de la méthylpipyridine peut être suivie dans toutes les quatre phases de la réaction, elles ne peut pas être observée chez la cotarnine, ce qui rend incertaine l'interprétation donnée plus haut. Pourtant, on a réussi à préparer l'iohydrate de cotarnine qui devait, d'après cette interprétation, se former dans la deuxième phase de la réaction, et la troisième équation devient également vraisemblable, lorsqu'on se rappelle la façon dont a été exprimée plus haut (page 294) la transformation de l'hydroxyde de narcotine méthylée en pseudo-narcéine :

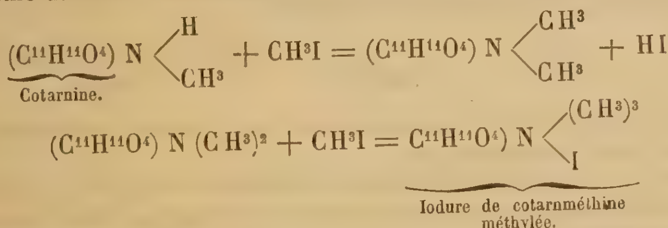


$$C^{22}H^{23}NO^{7}.CH^{3}OH = (C^{21}H^{20}O^{7})\,N \begin{cases}(CH^{3})^{2}\\ OH\end{cases} = (C^{21}H^{21}O^{8})\,N\,(CH^{3})^{2}$$

Hydroxyde de narcotine méthylée. — Pseudo-narcéine.

Les deux équations seraient parfaitement analogues.

Malgré cela, je crois que la formation de l'iodure de cotarnméthine méthylée exige une autre explication. En même temps que l'interprétation ci-dessus, il faut rejeter la supposition que la cotarnine est un dérivé pyridinique, dans le sens usuel de ce mot. En effet, si l'on abandonne cette supposition, l'interprétation donnée dans les équations suivantes devient très simple. Ces équations sont basées sur cette conception que l'eau dite de cristallisation, contenue dans la cotarnine, appartient, comme on dit, à la constitution. Cette manière de voir est justifiée, premièrement, par le fait que la cotarnine ne perd pas, par l'échauffement, son eau sans décomposer en même temps (les congénères les plus proches de cette base, la *cotarnine bromée* et l'*hydrastinine*, se comportent de la même manière); secondement, la cotarnine se comporte comme une *base secondaire* même dans sa transformation en iodure de cotarnméthine méthylée :



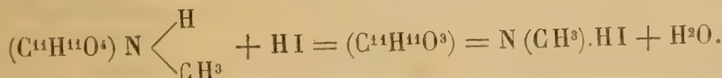
$$(C^{11}H^{11}O^{4})\,N \begin{cases}H\\ CH^{3}\end{cases} + CH^{3}I = (C^{11}H^{11}O^{4})\,N \begin{cases}CH^{3}\\ CH^{3}\end{cases} + HI$$

Cotarnine.

$$(C^{11}H^{11}O^{4})\,N\,(CH^{3})^{2} + CH^{3}I = C^{11}H^{11}O^{4})\,N \begin{cases}(CH^{3})^{3}\\ I\end{cases}$$

Iodure de cotarnméthine méthylée.

L'acide iodhydrique mis en liberté dans l'action de l'iodure de méthyle sur la cotarnine secondaire, doit naturellement se fixer sur une autre molécule de cotarnine, ce qui a lieu suivant l'équation :



$$(C^{11}H^{11}O^{4})\,N \begin{cases}H\\ CH^{3}\end{cases} + HI = (C^{11}H^{11}O^{3}) = N\,(CH^{3}).HI + H^{2}O.$$

Sous ce rapport, la cotarnine, la cotarnine bromée et l'hydrastinine sont comparables aux amidotriphénylcarbinols. A propos de ceux-ci, Bernthsen a fait remarquer que, dans la formation d'un sel, composé d'un groupement atomique à six membres, un noyau de pyridine prend naissance (1). La même manière de voir peut être justifiée

(1) *Liebig's Annalen*, vol. 230, p. 159. Rosensthiel et, plus récemment, von Richter (*Berichte*, vol. 21, p. 2477) ont émis une autre conception qui n'a pourtant pas de fondements solides. Je préfère l'explication donnée par E. et O. Fischer. Dans cette discussion, il faut prendre en considération les observations de Lellemann et Stickel (*Berichte*, vol. 19, p. 1604) relatives aux *benzylenimides* (Comparer : W. Roser, *Liebig's Annalen*, vol. 238, p. 363).

pour la cotarnine, attendu qu'on a obtenu avec celle-ci des dérivés pyridiniques.

Le résultat des développements ci-dessus peut être formulé ainsi qu'il suit :

1° *La formule de la cotarnine n'est pas* $C^{12}H^{13}NO^{3}.H^{2}O$, *mais* $C^{12}H^{15}NO^{4}$, *l'eau dite de cristallisation appartenant à la constitution.*

2° *La cotarnine est une base secondaire.*

3° *A l'état libre, la cotarnine ne contient pas de noyau pyridinique, mais elle renferme ce noyau dans ses sels.*

Je répète encore une fois : la nature secondaire de la cotarnine ressort de la manière dont cette base se comporte avec l'iodure de méthyle.

On est couduit à la supposition que la salification de la cotarnine a pour corollaire la formation d'un noyau pyridinique (hydrogéné), par l'analogie avec les dérivés des amidotriphénylcarbinols et par le fait que la cotarnine donne naissance d'une autre façon encore à des dérivés pyridiniques.

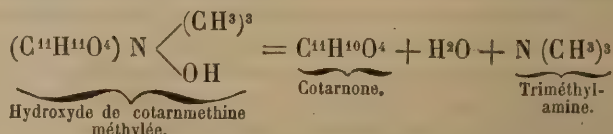
Bien entendu, je chercherai à prouver par des faits cette nouvelle conception.

Cotarnone.



$C^{11}H^{10}O^{4}$.

Comme je l'ai mentionné plus haut, l'hydroxyde de cotarnméthine méthylée se dédouble par l'échauffement en solution aqueuse, suivant l'équation :



$$\underbrace{(C^{11}H^{11}O^{4})\,N\left\langle{(CH^{3})^{2} \atop OH}\right.}_{\text{Hydroxyde de cotarnmethine méthylée.}} = \underbrace{C^{11}H^{10}O^{4}}_{\text{Cotarnone.}} + H^{2}O + \underbrace{N\,(CH^{3})^{3}}_{\text{Triméthylamine.}}$$

L'identité de la triméthylamine formée dans ce dédoublement a été établie à l'aide de son sel platinique qui cristallisait régulièrement et a donné à l'analyse les nombres suivants :

0 gr. 0672 de substance ont donné 0 gr. 0248 Pt.

		Théorie : $[(CH^{3})^{3}\,N.HCl]^{2}\,PtCl^{4}$.
Pt.	36.90	36.90.

Le sel platinique double a été obtenu dans ce cas en cristaux romboëdriques, un fait que j'ai observé pour la première fois.

La *cotarnone* est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, aisément soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique et cristallise dans l'alcool en petits feuillets. Elle est fusible à 78°.

Analyse :

0 gr. 1167 de substance ont donné 0 gr. 0516 $H^{2}O$ et 0 gr. 2736 CO^{2}.

		Théorie : $C^{11}H^{10}O^{4}$
H.	4.85	4.91
C.	64.07	64.01

La cotarnone est une combinaison indifférente : elle n'est pas attaquée par les alcalis, mais les acides la transforment facilement par l'échauffement dans des produits foncés. Dissoute dans le chloroforme, elle absorbe du brome sans formation d'acide bromhydrique ; mais le produit de la réaction a des propriétés très peu réjouissantes : par l'évaporation du chloroforme, on obtient une résine brune.

L'un des quatre atomes d'oxygène qui entrent dans la composition de la cotarnone, est sans aucun doute uni au groupe méthyle en forme de méthoxyle. C'est par ce méthoxyle que la cotarnine se distingue de l'hydrastinine. Un autre atome d'oxygène forme dans la cotarnone un groupe carbonyle. Cela ressort de la manière dont la cotarnone se comporte avec l'hydroxylamine.

Cotarnonoxime



$C^{11}H^{10}O^{3}(NOH)$.

Ce composé se forme lorsque la cotarnone en solution alcoolique est chauffée pendant plusieurs heures au bain-marie avec de l'hydroxylamine. On l'obtient à l'état pur en reprenant par l'eau après l'évaporation de l'alcool, dissolvant dans de la soude caustique le résidu insoluble, épuisant par l'éther, pour éliminer la cotarnone non décomposée, et précipitant l'oxime par l'acide chlorhydrique. On le fait recristalliser ensuite dans de l'alcool étendu.

Analyse :

0 gr. 1111 de substance ont donné 0 gr. 0519 $H^{2}O$ et 0 gr. 2432 CO^{2}.

		Théorie : $C^{11}H^{11}NO^{4}$.
H.	5.19	4.97
C.	59.70	59.72

Le cotarnonoxime est insoluble dans l'eau, aisément soluble dans l'alcool. De sa dissolution dans l'alcool étendu, il cristallise en petites aiguilles minces dont le point de fusion et le point de décomposition sont situés entre 130° et 132° centigrades.

Acide cotarnonique (1).



$C^{8}H^{6}O^{3}(COOH)^{2}$.

Le permanganate de potasse attaque facilement le cotarnone.

Des produits d'oxydation, je ne mentionnerai qu'un seul, l'*acide cortarnonique*, $C^{10}H^{8}O^{7}$. On l'obtient en traitant par une solution à 4 pour 100 de permanganate de potasse de la cotarnone (10 grammes) mise en suspension dans une grande quantité d'eau. On ajoute la solution de permanganate par petites portions en agitant constamment. On filtre, pour séparer le précipité de peroxyde de manganèse, on neutralise la portion filtrée par de l'acide chlorhydrique et on précipite par du chlorure de baryum. Le sel barytique du nouvel acide est traité par de l'acide sulfurique, et l'acide cotarnonique mis en liberté peut facilement être recristallisé dans l'eau et s'obtient à l'état pur.

Analyse :

0 gr. 1181 de substance ont donné 0 gr. 0358 $H^{2}O$ et 0 gr. 2161 CO^{2}.

		Théorie : $C^{10}H^{8}O^{7}$.
H.	3.38	3.33
C.	49.82	50.00

L'acide cotarnonique est peu soluble dans l'eau froide. Il cristallise en petites tablettes. Il fond à 178° en se décomposant, se solidifie de nouveau par le refroidissement et devient alors fusible de 161 à 162°.

Ce point de fusion est celui de l'*anhydride cotarnonique* $C^{11}H^{6}O^{6}$. Une analyse quantitative a démontré que, par l'échauffement, l'acide cotarnonique a perdu une molécule d'eau :

0 gr. 2389 de substance ont perdu 0 gr. 0182 $H^{2}O$.

		Théorie :
1 $H^{2}O$.	7.61	8.03

---

(1) L'auteur donne à l'acide obtenu dans l'oxydation de la cotarnone le nom de *Cotarnsäure* qui devrait être traduit par *acide cotarnique*. Mais, comme par ce nom on désigne, en français, l'acide dérivant de la cotarnine (*Cotarninsäure*, $C^{11}H^{12}O^{5}$), nous traduisons *cotarnsäure* par *acide cotarnonique*.
(*Note du traducteur.*)

L'*anhydride de l'acide cotarnonique*, soumis à l'ébullition avec de l'eau, régénère l'acide cotarnonique qui est *bibasique*, ainsi que le montrent ses sels.

Le sel *barytique* $C^{10}H^6O^7Ba$ mentionné plus haut est difficilement soluble dans l'eau froide et chaude, et cristallise de sa solution aqueuse eu feuillets brillants. Les cristaux ne contiennent pas d'eau.

Analyse:

0 gr. 1840 de substance ont donné 0 gr. 1141 $BaSO^4$.

		Théorie : $C^{10}H^6O^7Ba$.
Ba.	36.46	36.55.

Par l'évaporation de la solution obtenue dans l'oxydation de la cotarnone et acidulée par de l'acide chlorhydrique, on obtient, après refroidissement, le *bicotarnonate de potasse* $C^{10}H^7O^7K.\ 2\ 1/2\ H^2O$, en forme d'aiguilles brillantes et minces. Celles-ci sont aisément solubles dans l'eau. Le sel renferme 2 molécules 1/2 dleau qu'il perd déjà étant abandonné sur de l'acide sulfurique.

Analyse :

0 gr. 1571 de substance ont perdu 0 gr. 0220 H^2O et ont donné 0 gr. 0427 K^2SO^4
0 gr. 1817 — 0 gr. 0250 H^2O — 0494 K^2SO^4.

			Théorie : $C^{10}H^7O^7K.2\ 1/2H^2O$
2 ²H.²O.	14.04	13.72	13.93
K.	12.23	12.20	12.07.

Lorsque ce sel potassique acide est traité par du nitrate d'argent, le sel *argentique neutre* de l'acide cotarnonique $C^{10}H^6O^7Ag^2$, forme un précipité cristallin qui est insoluble dans l'eau.

Analyse:

0 gr. 1270 de substance ont donné 0 gr. 0606 Ag. 0 gr. 0154 H^2O et 0 gr. 1218 CO^2

		Théorie : $C^{10}H^6O^7Ag^2$.
H.	1.34	1.32
C.	26.15	26.15
Ag.	47.71	47.71.

L'étude plus approfondie de l'acide cotarnonique fournira des données concluantes sur la constitution de la cotarnine et aidera à résoudre définitivement la question, si cette base est un dérivé de l'isoquinoline. Une allusion dans ce sens a déjà été émise par de Gerichten (1). Dans le cas où la cotarnine serait un dérivé de l'isoquinoline, la cotarnone devrait être un dérivé de la benzine et l'acide cotarnonique un dérivé de l'acide phtalique, ce qui s'accorderait bien avec la formation facile de l'anhydride cotarnoniqne mentionné plus haut.

L'*iodure d'éthyle* et le *chlorure de benzyle* agissent sur la cotarnine de la même manière que l'iodure de méthyle. Dans les deux cas se forment les sels de la base ammonique qui se décomposent si rapidement en solution aqueuse étendue. Le produit de décomposition indifférent est toujours la *cotarnone* (point de fusion, 78°). Le produit de décomposition basique n'a été isolé que dans le dérivé éthylique. Comme il était à prévoir, ce produit était formé par de la *diéthylméthylamine*.

Si l'on traite l'*hydrastinine*, dont la cotarnine semble être le dérivé méthoxylique (2), par de l'iodure de méthyle de la même manière que la cotarnine, et qu'on chauffe doucement le produit de la réaction avec de la soude caustique, il se forme, dans ce cas

(1) *Annalen*, vol. 210, p. 105.
(2) Freund et Will, *Berichte*, vol. 19, p. 2800; vol. 20, p. 88.

aussi, une base volatile à côté d'un *composé indifférent*. Celui-ci n'a été obtenu qu'à l'état d'une huile épaisse, mais, sans aucun doute, il est formé par un corps qui est à l'hydrastinine ce que la cotarnone est à la cotarnine. Car, traité par du chlorhydrate d'hydroxylamine, il forme, comme la cotarnone, un *oxime* soluble dans les alcalis et dont le point de fusion est situé à 129°. L'analyse de ce corps n'a pas encore pu être effectuée.

L'analogie qui existe entre l'hydrastinine et la cotarnine se manifeste encore dans le mode dont ces deux substances se comportent avec les alkyles halogénés. Par conséquent, les conclusions que nous avons formulées plus haut relativement à la composition, au caractère de base secondaire et à la constitution de la cotarnine s'appliquent également à l'hydrastinine.

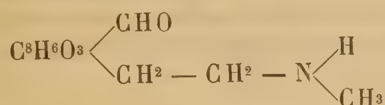
Quatrième Mémoire.

Les faits précisés plus haut contribuent beaucoup à expliquer la constitution de la cotarnine. On ne peut plus considérer la cotarnine comme une base tertiaire. Ce produit du dédoublement de la narcotine est une *base secondaire*. De plus, de ces observations on a pu tirer la conclusion que la cotarnone renfermait un groupe carbonyle, que le carbonyle de la cotarnine préexistait déjà dans la cotarnine. Je ne formule que maintenant cette conclusion, parce que je suis à même de produire des observations à l'appui.

La présence du groupe carbonyle dans la cotarnine et aussi dans le chlorure de cotarnméthine méthylée, peut facilement être démontrée : les deux composés réagissent avec l'hydroxylamine. Je me propose de décrire les expériences, ainsi que tous les détails analytiques, plus tard, quand j'aurai complété mes observations.

Mais les connaissances jusqu'ici acquises nous permettent déjà de préciser davantage la constitution de la cotarnine : c'est une *aldéhyde*.

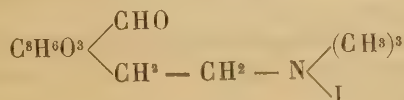
En suivant les rapports génétiques de l'acide cotarnonique à la cotarnine, on arrive, pour cette base, à la formule suivante :



$$C^8H^6O^3\left\langle\begin{matrix} CHO \\ CH^2 - CH^2 - N\left\langle\begin{matrix} H \\ CH^3 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

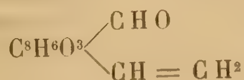
Ces rapports deviennent plus faciles à développer, en prenant pour point de départ la formule de constitution de la cotarnine. Les transformations apparemment compliquées de celle-ci reçoivent alors une signification facile à comprendre.

La cotarnine réagit comme base secondaire avec deux molécules d'iodure de méthyle pour former de l'*iodure de cotarnméthine méthylée :*



$$C^8H^6O^3\left\langle\begin{matrix} CHO \\ CH^2 - CH^2 - N\left\langle\begin{matrix} (CH^3)^3 \\ I \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

Traitée par des alcalis, celle-ci se dédouble, suivant la transformation générale, constatée par Hoffmann (1), des bases ammoniques, en triméthylamine et *cotarnone :*

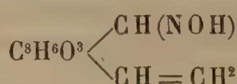


$$C^8H^6O^3\left\langle\begin{matrix} CHO \\ CH = CH^2 \end{matrix}\right.$$

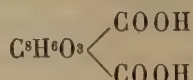
---

(1) *Berichte*, vol. 14, p. 494.

Cette constitution de la cotarnone laisse prévoir que ce composé est capable de fixer du brome, qu'il doit former, avec l'hydroxylamine, le *cotarnonoxime* :

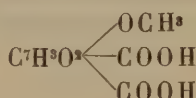


et fournir par l'oxydation un acide bibasique, l'*acide cotarnonique* :

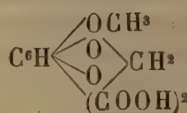


La formation facile de l'anhydride cotarnonique rend admissible la supposition que cet acide est un dérivé de l'acide phtalique.

La cotarnine contenant un groupe méthoxyle (par lequel elle diffère de l'hydrastinine) qui passe sans doute dans ses dérivés, la formule de l'acide cotarnonique peut encore être développée comme suit :

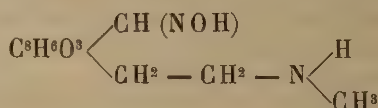


et



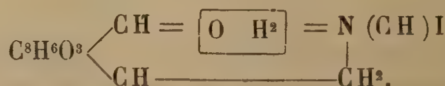
Il existe d'autres données qui plaident en faveur de cette supposition (voyez plus bas). Pourtant, le fait que l'acide cotarnonique est un dérivé de la benzine, ne peut pas encore être considéré comme démontré.

La propriété qu'a la cotarnine de s'unir à l'hydroxylamine avec formation de *cotarninoxime :*



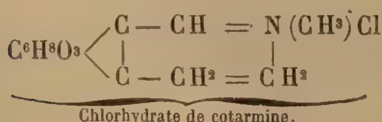
s'accorde bien avec la constitution que j'assigne à cette base.

L'union de la cotarnine aux acides, la salification de cette base, se produit avec élimination d'une molécule d'eau. A l'*iodhydrate de cotarnine*, j'attribue la constitution suivante :

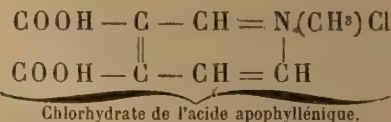


Cette réaction est comparable à la formation de la quinoline par l'amidozimmtaldéhyde. La régénération de l'aldéhyde dans la mise en liberté de la cotarnine de ses sels est sans analogie ; je ne crois pas pourtant devoir considérer ce fait comme infirmant l'interprétation ci-dessus.

Cette dernière formule met en lumière le rapport qui existe entre la cotarnine et l'*acide apophyllénique* découvert par Vöhler et dont la constitution a été établie par analyse (1) et par synthèse (2).



Chlorhydrate de cotarmine.

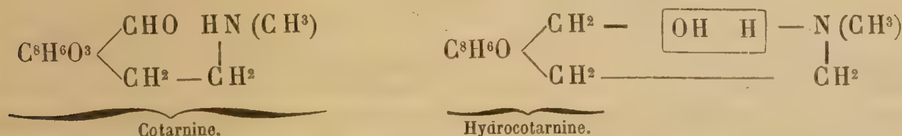


Chlorhydrate de l'acide apophyllénique.

(1) De Gerichten, *Liebig's Annalen*, vol. 210, p. 80.
(2) W. Roser, *Ibid.*, vol., 234, p. 116.

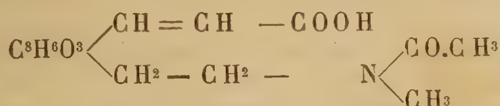
En se basant sur quelques réactions peu concluantes, de Gerichten (1) a énoncé une conception de la constitution de la cotarnine avec laquelle ma manière de voir ne s'accorde point. Il a pris pour point de départ les dérivés de la tarconine, dont je ne suis pas encore arrivé à formuler d'une façon satisfaisante les rapports avec la cotarnine.

Les rapports qui existent entre l'*hydrocotarnine* et la cotarnine deviennent clairs, lorsqu'on met en regard les deux formules suivantes :



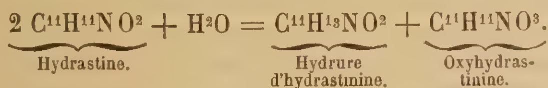
Cette formule ne laisse pas prévoir la régénération, sous l'action des agents oxydants, de la cotarnine par l'hydrocotarnine. Mais je ne doute pas que j'arriverais à constater une transformation analogue chez un dérivé de l'*hydroïsoquinoline.*

La réaction caractéristique, que Bowman (2) a observée en faisant bouillir la cotarnine avec de l'anhydride acétique, s'explique très facilement d'après la formule de constitution donnée plus haut. L'*acide hydrocotarnineacétique* répond à la formule suivante :



Il s'est produit, suivant Perkin, une synthèse et un groupe acétyle est venu se fixer sur l'atome d'azote. Par l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, ce groupe est de nouveau soustrait.

Freund et Will (3) ont décrit, dans leur travail sur l'*hydrastinine*, une transformation que celle-ci subit sous l'action des alcalis. Ils expriment cette réaction par l'équation suivante :



$$2\ C^{11}H^{11}NO^2 + H^2O = C^{11}H^{13}NO^2 + C^{11}H^{11}NO^3.$$

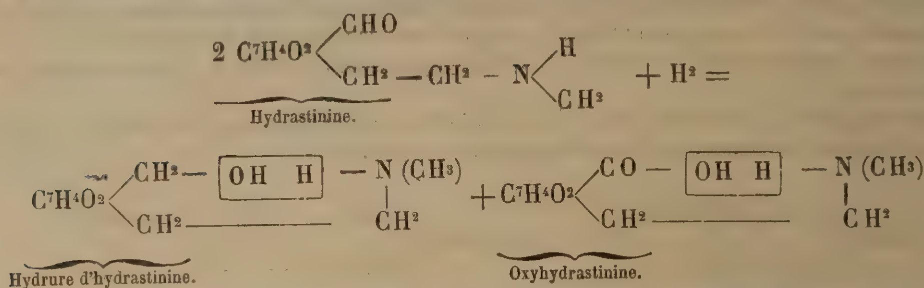
Ils font remarquer que ce dédoublement est analogue à celui que subissent les *aldéhydes aromatiques* sous l'influence de la potasse alcoolique. Ces expérimentateurs sont donc très près de l'explication de la nature de l'hydrastinine, mais ils y sont arrivés par une voie fausse, l'équation ci-dessus étant erronée. Comme je l'ai démontré dans mon troisième mémoire, la formule de l'hydrastinine n'est pas $C^{11}H^{11}NO^2$, mais $C^{11}H^{13}NO^3$. Le troisième atome d'oxygène omis dans la première formule appartient justement au groupe aldéhydique qui se transforme sous l'influence de la potasse caustique. Dans l'hydrure d'hydrastinine et l'oxyhydrastinine (notons en passant que celle-ci, étant un composé *aromatique*, est très facile à nitrer) on chercherait en vain un hydroxyle alcoolique et un carboxyle, car ces groupes, aussitôt formés réagissent sur l'hydrogène uni à l'atome d'azote, et il se produit une élimination d'eau. L'équation suivante donne la vraie interprétation :



$$2\ C^{11}H^{13}NO^3 + H^2O = C^{11}H^{13}NO^2 + C^{11}H^{11}NO^3 + 2\ H^2O.$$

(1) *Liebig's Annalen*, vol. 212, p. 196.
(2) *Berichte*, vol. 20, p. 2431.
(3) *Berichte*, vol. 20, p. 2404.

Elle deviendra plus compréhensible, si nous développons les formules :



Dans cette transformation de l'hydrastinine, qui, d'après Freund et Will et d'après E. Schmid, est intimement liée à la cotarnine, je vois la meilleure confirmation des formules de constitution données plus haut. J. E.

SUR L'ÉMÉTIQUE

Par M. le professeur **Dunstant** et M[lle] L.-E. **Boole**.

(*The Pharmaceutical Journal and Transactions*, 17 novembre 1888.)

Pour doser l'antimoine dans l'émétique, le pharmacien anglais doit avoir recours au procédé décrit dans la Pharmacopée britannique. « On dissout 29 grains d'émétique dans une once d'eau distillée à 60° Fahrenheit (15° cent. 5). La solution, traitée par l'hydrogène sulfuré, donne un précipité orangé qui, bien lavé et desséché à 212° Fahrenheit (100° centigrades), pèse 15.1 grains. »

Ces indications demandent à être considérablement modifiées pour pouvoir être mises à profit en pratique. A moins que la solution ne soit préalablement acidifiée, un sel oxygéné se précipite invariablement à côté du sulfure d'antimoine et du soufre à l'état libre, ce qui rend les résultats obtenus beaucoup plus élevés qu'ils ne doivent être d'après la composition connue du tartrate stibio-potassique. Il se précipite aussi du bitartrate de potasse qu'il est très difficile de séparer en totalité à moins que le précipité ne soit lavé à très grande eau. De plus, il est extrêmement difficile de filtrer le sulfure finement divisé, à moins que le liquide ne soit soumis à l'ébullition pendant un certain temps. Or, en présence de l'acide libre, le sulfure se décompose partiellement à l'ébullition, et les résultats obtenus de cette façon doivent nécessairement être entachés d'erreur. Puis, le sulfure stibié ne peut pas être complètement déshydraté à 100° centigrades. Il retient toujours une petite proportion d'eau (2 pour 100 environ) qu'il ne perd qu'à des températures plus élevées. Même à ces températures, il faut se servir, suivant Frésénius, d'un courant d'acide carbonique pour chasser complètement l'eau.

C'est surtout pour ces raisons que les chimistes n'emploient plus depuis longtemps la méthode qui consiste à peser directement le sulfure d'antimoine obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'émétique en solution aqueuse, ce qui n'empêche pas la Pharmacopée britannique de citer ce procédé sans faire la moindre allusion aux sources d'erreur qui lui sont inhérentes.

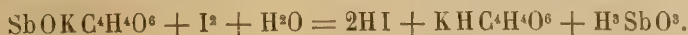
Il est à remarquer, en outre, que, d'après la Pharmacopée britannique, 29 grains de tartrate stibio-potassique fournissent 15.1 grains de sulfure d'antimoine, tandis que la formule $SbOKC^4H^4O^6.1/2H^2O$ exige 14.67 grains.

Dosage volumétrique de l'antimoine dans l'émétique.

Etant donné l'usage très fréquent de l'émétique en médecine, il est à désirer qu'une méthode simple et exacte pour son analyse quantitative soit mise à la disposition du

pharmacien. Un procédé volumétrique fut proposé, qui implique l'emploi de solutions types de chlorure de chaux et d'arsénite de potasse. Ce procédé convient très peu au pharmacien, vu qu'il nécessite l'emploi de deux solutions titrées qui doivent être spécialement préparées.

On a aussi cherché à baser un procédé volumétrique sur la décoloration d'une solution d'iode par une solution d'émétique. La réaction qui se produit dans ce cas peut être exprimée par l'équation suivante :



$$SbOKC^4H^4O^6 + I^2 + H^2O = 2HI + KHC^4H^4O^6 + H^3SbO^3.$$

Mohr proposa d'utiliser cette oxydation pour doser volumétriquement les composés antimonieux, et son procédé est souvent décrit dans les traités d'analyse volumétrique. Frésénius a vérifié cette méthode, et les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants. Les nombres obtenus dans les analyses étaient toujours trop élevés.

Nous avons cru utile d'essayer encore une fois le procédé basé sur l'oxydation de l'émétique par l'iode.

Nous avons fait cristalliser plusieurs fois de l'émétique dans l'eau et séché les cristaux dans le vide partiel. Pour constater la pureté de ces cristaux, nous avons dosé le potassium. Le dosage du potassium étant une opération très délicate, il nous semble utile de décrire ici les expériences que nous avons faites à cet effet et la méthode que nous avons finalement adoptée.

Pour isoler le potassium, il a fallu tout d'abord éliminer la totalité d'antimoine d'une solution de tartre stibié. Nous avons tenté d'opérer cette élimination au moyen de l'hydrogène sulfuré, mais nos tentatives sont restées sans succès, principalement pour les raisons mentionnées plus haut. Nous avons ensuite cherché à éliminer l'antimoine en évaporant une solution de tartre stibié, acidifiée par de l'acide chlorhydrique. Le résultat a également été négatif, attendu que l'antimoine se dissolvait partiellement quand la masse, résultant de la calcination du sel, était soumise à l'ébullition avec de l'eau. Pour la même raison, le résultat cherché ne pouvait pas être obtenu par la simple calcination du sel et l'extraction de la masse avec de l'eau.

Nous avons finalement trouvé que la meilleure méthode consistait à précipiter la solution d'émétique par l'ammoniaque qui précipite la presque totalité d'antimoine à l'état d'hydrate antimonieux. Le reste se précipite par l'évaporation de la solution ammoniacale filtrée. Comme le tartrate d'ammonium et le tartrate de potassium restent tous les deux en solution, avant de doser le potassium, il est nécessaire de calciner le résidu qui s'obtient après l'évaporation. On calcine au rouge sombre, on fait bouillir la masse carbonacée avec de l'eau, on lave et l'on précipite le potasssium par le chlorure de platine ou, ce qui est plus simple, on dose la solution avec un acide de force connue.

Soumis à ce traitement, 1 gr. 1408 d'émétique ont fourni une cendre contenant 0 gr. 3615 de carbonate de potasse. La quantité calculée d'après la formule



$SbOKC^4H^4O^6,1/2H^2O$ est de 0 gr. 3617.

Ayant ainsi établi la composition des cristaux, nous les avons employés dans les expériences dont on va lire la description.

Nous avons, en premier lieu, fait des expériences avec des solutions d'émétique acidifiées par de l'acide chlorhydrique, en les titrant avec une solution décinormale d'iode et en employant l'amidon comme indicateur. La quantité d'acide chlorhydrique ajoutée dans chaque cas était exactement suffisante pour combiner à l'état de chlorure la totalité de potassium contenu dans l'émétique. Nous avons varié la concentration de la solution d'émétique sans qu'il y ait eu différence appréciable entre les résultats obtenus.

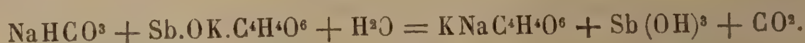
Quoique quelques-unes des données expérimentales rapportées plus bas concordent assez bien avec les nombres calculées, nous ne pouvons pas recommander cette méthode à cause de la difficulté que l'on éprouve à saisir le moment où la réaction est terminée.

Avec chaque addition d'iode, la réaction devient de plus en plus lente. Cette difficulté explique suffisamment les écarts qui existent entre les nombres ci-dessous :

Émétique employé.	Dilution du liquide.	Émétique trouvé.
—	—	—
0.10	40	0.098
0.10	60	0.097
0.10	80	0.099
0.20	160	0.195
0.20	100	0.195

En deuxième lieu, nous avons fait des expériences avec de l'émétique qui venait d'être additionné de bicarbonate de soude.

Lorsque le bicarbonate de soude est dissous dans une solution d'émétique, il ne se produit d'abord aucun changement visible, mais au bout de quelques minutes le liquide se trouble et peu à peu la presque totalité de l'antimoine se précipite à l'état d'hydrate antimonieux :



$$NaHCO^3 + Sb.OK.C^4H^4O^6 + H^2O = KNaC^4H^4O^6 + Sb(OH)^3 + CO^2.$$

Si, avant le commencement de la précipitation, on ajoute au liquide une solution d'iode, celle-ci est immédiatement décolorée et la réaction se termine d'une façon très nette. Mais si la solution d'iode est ajoutée au liquide au moment où la précipitation a commencé, les résultats obtenus sont très erronés, l'hydrate d'antimoine précipité n'étant que très difficilement attaqué par l'iode. Pour montrer combien il est important de faire réagir sur l'émétique l'iode, avant que l'hydrate ait commencé à se déposer, nous citerons l'expérience suivante :

Deux solutions d'émétique, contenant exactement la même quantité de sel, ont été additionnées de quantités égales de bicarbonate de soude. L'une de ces solutions a immédiatement été titrée avec de l'iode, et il a été trouvé que 18 centimètres cubes de la solution décinormale d'iode ont été employés. Dans l'autre solution, le titrage a été effectué au bout de quelques heures, quand la presque totalité d'antimoine s'est déjà précipitée. On a constaté que le mélange n'exigeait alors qu'un demi-centimètre cube de la solution d'iode pour compléter l'oxydation de la petite quantité d'antimoine qui restait encore en solution.

C'est pour cette raison que la solution de bicarbonate de soude doit être ajoutée à la solution d'émétique immédiatement avant le commencement du titrage.

Dans les expériences relatées plus bas, nous avons employé de 10 à 20 centimètres cubes d'une solution de bicarbonate de soude à 5 pour 100, en les additionnant de différentes quantités d'eau. Nous avons trouvé que l'augmentation de la quantité de bicarbonate de soude ou de celle d'eau n'exerçait pas d'influence appréciable sur les résultats obtenus.

Il convient de prendre pour chaque dosage de 0 gr. 2 à 0 gr. 3 d'émétique :

Émétique employé.	Dilution du liquide.	Émétique trouvé.
—	—	—
grammes.		grammes.
0.1	80	0.100
0.1	100	0.100
0.2	20	0.200
0.2	100	0.200
0.4937	100	0.4926
0.5472	100	0.5465

Ces résultats prouvent d'une façon concluante que la réaction qui a lieu entre une solution d'émétique et une solution d'iode en présence du bicarbonate de soude est très définie et peut servir de base à une opération volumétrique dans laquelle des solutions d'émétique additionnées de bicarbonate de soude seraient titrées de la façon usuelle avec une solution décinormale d'iode.

Action de l'alcool sur l'émétique en solution aqueuse.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution aqueuse d'émétique, il se forme un précipité blanc. On a émis l'avis que ce précipité était constitué par des cristaux hydratés finement divisés ou par le sel anhydre. L'emploi du sel anhydre dans des expériences quantitatives, comme celles que nous avons faites, est d'une grande commodité, la composition des cristaux hydratés étant sujette à altération par suite de l'efflorescence. Nous avons donc cherché à déterminer la composition de ce précipité blanc après l'avoir desséché, d'abord à 50° et ensuite dans le vide sur du chlorure de calcium. La poudre blanche a été dissoute dans l'eau et dosée avec une solution d'iode. Voici les résultats obtenus :

Poids du sel employé.	Poids calculé d'après la formule $SbOKC^4H^4O^6$.
—	—
0.1656	0.1657
0.4960	0.4957

Ces nombres prouvent que le précipité préparé comme il a été décrit plus haut est entièrement composé par l'émétique anhydre.

Rotation spécifique des solutions aqueuses.

Les traités de chimie ne mentionnent que très rarement l'action des solutions aqueuses d'émétique sur la lumière polarisée. Les solutions de ce sel sont puissamment dextrogyres. Landolt a trouvé que 7 gr. 982 d'émétique anhydre dissous dans 100 centimètres cubes d'eau déviaient à 20° centigrades le plan de polarisation à $[\alpha]_D = + 142.76°$.

Krecke a trouvé qu'une solution à 5 pour 100 d'émétique effectuait à 25° centigrades une rotation correspondant à $[\alpha]_D = + 138.66°$.

Nous avons fait plusieurs déterminations à 15° sur une solution à 4 pour 100 du sel cristallisé en employant un tube de 200 millimètres de longueur. Dans ces conditions, l'angle de rotation est de + 11.3°, d'où $[\alpha]_D = + 141°,25$. Le sel anhydre donne dans les mêmes conditions + 11.4, d'où $[\alpha]_D = + 142.5°$. Ce résultat concorde probablement avec celui obtenu par Kreke à 28°, la rotation spécifique de ce composé diminuant, ainsi que l'on sait, avec l'élévation de température.

Il est remarquable qu'une solution d'émétique possède une rotation spécifique beaucoup plus considérable que tous les autres tartrates connus. Pour le bitartrate de potasse par exemple, nous avons $[\alpha]_D = + 22.61$. La rotation spécifique élevée caractérise donc l'émétique et pourrait être employée avec succès pour l'essai de la pureté du sel.

C'est ainsi que nous avons trouvé que l'addition à l'émétique de 5 pour 100 de bitartrate de potasse réduit le pouvoir rotatoire d'une solution à 4 pour 100, à + 10.6° (sur un tube de 200 millimètres et à 15°), c'est-à-dire à $[\alpha]_D = + 132.5°$.

D'après son action sur la lumière polarisée, une solution d'émétique peut facilement être distinguée des oxalates doubles d'antimoine et de potassium que l'on emploie en teinture à la place de l'émétique, les solutions de ces sels n'exercent aucune action sur la lumière polarisée.

Examen de quelques échantillons d'émétique du commerce.

Il nous a semblé intéressant de déterminer la pureté de l'émétique employé en médecine. Douze échantillons ont été achetés chez différents pharmaciens. L'antimoine a été dosé par le titrage de sa solution aqueuse avec une solution type d'iode, da la façon décrite plus haut. Le tableau suivant montre les résultats obtenus :

Analyses des échantillons d'émétique du commerce.

Numéro du spécimen.	Poids du sel employé.	Poids du sel trouvé.	$SbOKC^4H^4O^6.1/2H^2O$ pour 100.
1	0.2360	0.2415	102.3
2	0.3515	0.3554	101.1
3	0.2584	0.2608	100.9
4	0.2218	0.2221	100.1
5	0.2511	0.2491	99.2
6	0.2469	0.2633	99.4
7	0.3373	0.3336	98.7
8	0.2602	0.2562	98.4
9	0.2894	0.2825	97.6
10	0.2305	0.2235	96.9
11	0.2539	0.2426	95.5
12	0.2434	0.2305	94.7

On voit d'après le tableau ci-dessus que quelques-uns de ces échantillons sont aussi purs qu'un produit du commerce peut l'être. Il est pourtant à remarquer que quatre échantillons ont fourni plus d'antimoine qu'il n'en peut être obtenu d'après la formule ($SbOHC^4H^4O^6,1/2H^2O$). Nous avons recherché la cause de cette anomalie et nous l'avons trouvée dans l'absence de la proportion d'eau indiquée par la formule usuelle. Cette perte était due à l'efflorescence des cristaux qui a toujours lieu lorsqu'on expose le sel à l'air. Pour nous assurer que telle était réellement la cause des écarts observés, nous avons dosé l'eau dans un échantillon qui avait fourni un résultat anormal. L'échantillon choisi a été celui désigné dans le tableau ci-dessus sous le n° 1 et qui contenait une quantité d'antimoine correspondant à 102.3 pour 100 d'émétique cristallisé.

Desséché à la température de 100 à 110°, ce sel n'a perdu que 0,52 pour 100 d'eau, au lieu de 2.72 pour 100. En calculant, d'après ce nombre, la teneur en antimoine de l'émétique, on trouve 102.2 pour 100, un résultat qui concorde avec celui obtenu dans le dosage direct de l'antimoine. Par conséquent, l'efflorescence plus ou moins grande explique suffisamment ces résultats élevés.

Quelques échantillons ont donné des résultats au-dessous de la moyenne, notamment l'échantillon qui porte le n° 12. Aucun de ces échantillons ne se dissolvait complètement dans la quantité nécessaire d'eau froide. 2 grammes de l'échantillon n° 12 ont été chauffés à 50° environ avec 34 centimètres cubes d'eau; la solution, refroidie à 15° et maintenue pendant quelques heures à cette température, a fourni des cristaux de bitartrate de potasse.

Nous avons également dosé le potassium contenu dans cet échantillon et nous avons obtenu un nombre plus élevé que celui exigé par la formule ($SbOKC^4H^4O^6,1/2H^2O$).

Le pouvoir rotatoire d'une solution contenant 4 pour 100 de l'échantillon n° 12 a été déterminé à 15° et sur un tube de 200 millimètres. L'angle de rotation a été de $+10.5°$, d'où $[\alpha]_D = 131.25°$. Ce résultat concordait à peu près avec celui obtenu antérieurement avec une solution d'émétique qui contenait 5 pour 100 de bitartrate de potasse.

Il en résultait que l'échantillon n° 12 contenait 5 pour 100 environ de bitartrate de potasse. Il est impossible de dire si cette impureté avait été ajoutée en fraude ou provenait de la préparation peu soignée de ce sel, ou enfin résultait d'une décomposition jusqu'ici inconnue de la substance pure. Étant donné que les autres échantillons qui ont fourni des résultats au-dessous de la moyenne, ne se dissolvaient pas également dans la quantité nécessaire d'eau et semblaient contenir du bitartrate de potasse, il ne paraît pas improbable que le sel cristallisé soit sujet à la décomposition spontanée. Cette supposition se trouve confirmée par ce fait que chacun de ces échantillons, mélangé avec de l'eau, a fourni une quantité plus ou moins considérable d'un résidu insoluble constitué par de l'oxyde d'antimoine. Nous nous proposons de vérifier cette supposition par des expériences sur des échantillons d'émétique pur.

Préparation d'un sel stable pour l'usage médical.

Ce serait un grand avantage, si le sel anhydre seul était employé en médecine. Comme nous l'avons montré, il s'obtient facilement à l'état pur, et, une fois préparé, il n'est pas susceptible, comme le sel hydraté, de modification spontanée.

Pour préparer le sel anhydre, une forte solution aqueuse d'émétique est précipitée par un grand excès d'alcool méthylique, le liquide est décanté ou filtré, le précipité est lavé avec de l'alcool méthylique et rapidement desséché au bain-marie à 15°. Une partie de ce sel se dissout dans 14.53 partie en poids d'eau. A. B.

SUR L'ESSAI DE L'ACIDE PHÉNIQUE DU COMMERCE ET DES POUDRES DÉSINFECTANTES PHÉNIQUÉES

Par M. Rowland Williams.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, décembre 1888.)

Suivant mon expérience, l'acide phénique du commerce contient très peu de phénol et se compose essentiellment d'acide crésylique et d'autres homologues supérieurs.

On affirme que l'acide crésylique jouit de propriétés antiseptiques beaucoup plus accentuées que celles de l'acide phénique, et qu'il peut, par conséquent, remplacer celui-ci dans les usages ordinaires.

Comme il n'existe pas de méthode uniforme pour l'essai de l'acide phénique et des poudres phéniquées employées pour la désinfection, j'ai cru utile de traiter ce sujet devant la Société de l'Industrie Chimique afin de provoquer une discussion scientifique entre fabricants, chimistes et autres gens intéressés.

Acide phénique du commerce.

La densité de ce produit se range d'ordinaire entre 1.04 et 1.05.

On obtient souvent des données très utiles, en soumettant une quantité déterminée de l'échantillon à la distillation fractionnée et en observant le point d'ébullition, la densité et autres propriétés de chaque fraction.

M. Charles Lowe, le fabriquant bien connu d'acide phénique, recommande de distiller 1000 grains (53 grammes) de l'échantillon dans une simple cornue. L'eau ayant passé, on recueille 10 pour 100 en volume de la fraction suivante et, après avoir changé de récipient, on continue la distillation jusqu'à ce que 625 grains (33 grammes) d'acide anhydre aient été recueillis. Le résidu dans la cornue est composé par de l'acide crésylique et des homologues supérieurs de l'acide phénique. Dans la fraction recueillie, qui contient des quantités variables d'acide phénique et d'acide crésylique, on procède à la détermination du point de solidification.

Ce procédé est, je crois, principalement applicable aux meilleures sortes de l'acide phénique liquide. Mais il peut aussi rendre des services dans l'essai de l'acide du commerce, surtout en ce qui concerne le dosage de l'eau.

Les huiles neutres provenant du goudron peuvent être décelées et dosées dans l'acide phénique, en agitant dans un tube gradué une quantité déterminée de l'échantillon avec deux fois son volume d'une solution à 10 pour 100 de soude caustique. Lorsque l'acide ne contient pas d'huiles provenant du goudron, il fournit une solution parfaitement claire. Dans le cas contraire, la quantité de liquide insoluble dans la solution de soude caustique indique la proportion des huiles en présence.

La quantité d'eau varie considérablement dans les différents échantillons. Quelques-

uns sont pratiquement anhydres, tandis que d'autres contiennent des proportions relativement considérables d'eau.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour le dosage de l'eau dans l'acide phénique du commerce. M. Bach conseille d'agiter une quantité mesurée d'acide avec la moitié de son volume d'une solution saturée de sel marin.

MM. Muter et de Koningh (1) agitent l'acide avec quatre fois son volume d'une solution saturée de sel marin et notent la diminution du volume de l'acide. Ils affirment aussi que l'eau en excès peut être déterminée en agitant une quantité mesurée de l'échantillon avec trois fois son volume de benzine. L'acide contenant une quantité modérée d'eau fournit dans ces conditions une solution claire.

J'ai éprouvé toutes ces méthodes et ai trouvé qu'elles étaient toutes peu appropriées à l'essai de l'acide phénique.

Dans mes expériences, j'ai préparé, de la façon indiquée plus bas, trois liquides que j'ai soumis à l'essai d'après les trois méthodes qui viennent d'être mentionnées :

1° Une certaine quantité d'acide crésylique anhydre fraîchement distillée a été additionnée de 5.8 pour 100 d'eau.

2° 6 pour 100 d'eau ont été ajoutés à un mélange d'acide phénique et d'acide crésylique purs.

3° Un mélange semblable a été additionné de 3.8 pour 100 d'eau.

Voici les résultats que j'ai obtenus, en dosant l'eau contenue dans ces liquides d'après la méthode de la distillation simple, la méthode basée sur l'agitation avec une solution de sel marin et celle basée sur l'agitation avec de la benzine.

	Distillation.	Solution de sel.	Benzine.
Premier mélange (5.8 pour 100 d'eau)......	5.1 pour 100	1.3	Solution trouble.
Deuxième mélange (6 pour 100 d'eau).......	5.6 —	2.0	Solution trouble.
Troisième mélange (3.8 pour 100 d'eau......	3.5 —	2.5	Solution claire.

On voit d'après ces résultats que l'agitation avec une solution de sel marin n'indique pas la vraie teneur en eau de l'acide phénique soumis à l'essai. Je ferai aussi remarquer que le mélange qui contenait près de 4 pour 100 d'eau est resté clair après avoir été agité avec 3 fois son volume de benzine. D'autres expériences ont démontré que 4 pour 100 représentaient la plus petite proportion d'eau qui pût être décelée par l'essai à la benzine. D'autre part, il est remarquable que la simple distillation de différents mélanges ait donné des résultats si exacts.

Il est donc évident que la méthode de la distillation est le plus exact des procédés actuellement en usage pour la détermination de l'eau dans l'acide phénique du commerce, et c'est cette méthode que j'emploie toujours dans mes expériences.

L'acide phénique du commerce contient quelquefois une proportion préjudiciable d'hydrogène sulfuré, et l'attention du chimiste doit toujours se porter sur ce point. S'il est nécessaire, la teneur en hydrogène sulfuré de l'acide phénique peut être déterminée à l'aide d'une modification quelconque de la méthode usuelle, basée sur l'action de l'acétate plombique.

Le tableau ci-dessous montre quelques-uns des résultats que j'ai obtenus dans l'analyse de différents échantillons de l'acide phénique du commerce.

(1) *Analyst*, vol. 13, p. 194.

ÉCHANTILLONS.	DENSITÉ primitive.	DENSITÉ de la 2e portion distillée.	POINT D'ÉBULLITION de la 2e portion distillée.	ASPECT de la 2e portion distillée.	EAU pour 100.	HUILES du goudron pour 100.	HYDROGÈNE sulfuré.
N° 1..........	1.051	—	388° Fahr.	Incolore.	4.6	0.7	Trace.
N° 2..........	1.047	—	385° —	Jaunâtre.	2.1	Trace.	Grande quantité.
N° 3..........	1.045	—	383° —	Jaunâtre.	6.1	1.3	Trace.
N° 4..........	1.046	1.048	383° —	Incolore.	5.8	0.0	0.0
N° 5..........	1.050	1.052	365° —	Incolore.	1.7	0.0	0.0
N° 6..........	1.048	1.049	381° —	Incolore.	3.0	0.0	Trace.
N° 7..........	1.036	1.038	389° —	Œillet.	Trace.	0.0	Quantité modérée.
N° 8..........	1.044	1.046	383° —	Jaunâtre.	Trace.	0.0	Grande quantité.
N° 9..........	1.041	1.041	385° —	—	1.3	0.0	0.0

Poudres phéniquées.

Dans les poudres phéniquées qui ont pour base la silice ou une autre substance incapable de se combiner à l'acide phénique ou à l'acide crésylique, la quantité d'acide est d'ordinaire déterminée en distillant, dans une simple cornue, une quantité pesée de l'échantillion à essayer. Ce procédé donne des résultats presque exacts, mais ils sont généralement un peu bas, grâce à la perte de substance due, soit à la décomposition, soit à la condensation imparfaite de l'acide, soit à toutes les deux causes. De plus, cette méthode est très peu appropriée à l'usage dans les laboratoires, où l'on a quelquefois à essayer simultanément un nombre considérable d'échantillons de poudres phéniquées. Pour cette raison, j'ai cherché, pendant les deux dernières années, à réaliser un procédé qui, tout en étant simple et d'une application facile, pût être employé pour le dosage simultané d'un grand nombre d'échantillons et fournît des résultats exacts.

Les premières expériences ont porté sur l'extraction des acides des poudres phéniquées par un liquide volatil approprié, tel que l'éther ou l'alcool, avec évaporation subséquente des solvants à une température aussi basse que possible. Mais, malgré tous les soins, une quantité plus ou moins grande d'acides était invariablement dissipée dans l'opération. Cela m'a décidé à chercher un corps capable de se combiner aux acides contenus dans les poudres phéniquées, avec formation d'un composé dont la solution pouvait être évaporée sans risque de perte. La soude et la potasse réunissant les conditions voulues, l'idée m'est venue qu'une solution de soude caustique serait le réactif le plus simple à employer. L'expérience n'a pas tardé à confirmer ma supposition.

A l'époque où je venais de réaliser mon procédé, MM. Muter et de Koningh (1) publièrent une méthode très semblable à la mienne; mais, comme leurs méthode me semble sur bien des points par trop compliquée, je prends la liberté de décrire les détails du mode opératoire simple que j'ai adopté.

J'introduis une portion de mon échantillon, 600 grains (30 gr. 8), par exemple, dans un flacon bouché, j'ajoute 3,000 grains (160 grammes) d'alcool fort et je laisse digérer pendant une ou deux heures en agitant fréquemment. Je fais ensuite passer le liquide à travers un filtre double et place les deux tiers de la portion filtrée dans un vase de porcelaine; j'y ajoute 300 grains (15 gr. 9) d'une solution à 10 pour 100 de soude caustique et évapore jusqu'à ce que l'alcool soit complètement chassé. Le liquide obtenu est transvasé dans un tube gradué. Si la solution alcaline est trouble, il faut la filtrer et concentrer de nouveau, avant de l'introduire dans le tube gradué.

100 grains (5 gr. 3) d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés dans le tube, et le liquide est saturé par du sel marin. On mélange le tout, on laisse refroidir à 60° Fah-

(1) *Analyst*, vol. 13, p. 193.

renheit (15° cent. 5) et on lit sur le tube gradué le volume des acides mis en liberté. La densité de ces acides se rangeant d'ordinaire entre 1.04 et 1.05, je détermine leur poids en augmentant de 1/20 le nombre qui indique le volume. Si, par exemple, 400 grains (21 gr. 2) d'une poudre phéniquée ont fourni 56 grains en volume (2 cent. cubes 968) d'acides, la teneur exacte en acide de la poudre est de :

$$\frac{56 + 2.8}{4} = \left[\frac{(2.968 + 0.148) \times 100}{21.2}\right] = 14.7 \text{ pour } 100.$$

Les acides obtenus sont ultérieurement agités avec une solution à 10 pour 100 de soude caustique pour déterminer s'ils fournissent une solution claire ou non.

Dans le cas où les acides existent à l'état de combinaisons avec la chaux, par exemple, ce procédé exige une légère modification que tout chimiste expérimenté saurait y aoporter.

Je ferai remarquer en terminant que l'exactitude de mon procédé a été vérifiée par des expériences avec deux échantillons de poudre phéniquée contenant respectivement 15 et 20 pour 100 d'acides et préparés avec le plus grand soin dans mon laboratoire.

Les nombres obtenus ont été les suivants :

	Ajouté. Pour 100.	Trouvé. Pour 100.
Échantillon n° 1	15	14.8
— n° 2	20	20.0

Ces nombres montrent que mon procédé peut fournir des résultats très exacts en même temps qu'il ne laisse rien à désirer comme simplicité et rapidité. A. B.

SUR LES NOUVELLES SUBSTANCES EXPLOSIVES

(*Chemische Industrie*, août-septembre 1888.)

I. — Explosif Favier.

« Une société belge s'est constituée récemment pour exploiter le nouvel explosif breveté par Favier. La cartouche que nous avons examinée a un diamètre de 25 millimètres. Elle est formée par un cylindre creux de substance comprimée de 5 millimètres d'épaisseur; le noyau est également aggloméré par compression. Les extrémités inférieure et supérieure de la cartouche sont obturées par un morceau de carton imbibé de paraffine. Le tout est enveloppé de papier et recouvert de paraffine par immersion dans un bain d'hydrocarbures fondu.

Le noyau de la cartouche pèse 15 grammes, le cylindre extérieur 39 grammes, l'enveloppe de papier 3 grammes.

Les précautions prises pour empêcher le contact de l'eau donnaient à penser que la substance explosive devait être fort hygroscopique. C'est ce que l'analyse a confirmé. On a trouvé pour la composition du noyau :

A)	I	II
Mononitronaphtaline, pas tout à fait pure; point de fusion, 51 à 56°	8.15 pour 100	7.97 pour 100.
Nirrate d'ammonium	91.55 —	91.83 —
Résidu insoluble dans l'eau et dans l'éther.	0.14 —	0.20 —
	99.84 —	100.00 —

La substance comprimée en forme de cylindre creux, débarrassée de son enduit intérieur et extérieur de paraffine, a fourni à l'analyse presque le même résultat. Mais analysée telle qu'elle comme une composition homogène, elle a donné :

		I	II
B)	Mononitronaphtaline (comme ci-dessus)...	7.77 pour 100.	6.86 pour 100.
	Paraffine (point de fusion = 56°).......	4.04 —	4.41 —
	Nitrate d'ammonium..................	88.01 —	88.09 —
	Résidu insoluble....................	0.22 —	0.34 —
		100.04 —	99.70 —

Pour séparer la paraffine de la nitronaphtaline on a évaporé l'extrait éthéré et repris par l'alcool froid. Dans un essai spécial on a déterminé la quantité de paraffine qui peut se dissoudre dans la quantité d'alcool employée à l'analyse et l'on a ajouté cette quantité à la paraffine trouvée directement.

Le résidu insoluble, oxyde de fer et débris organiques, provient sans doute des impuretés du nitrate d'ammonium.

Pour brûler complètement en eau, gaz carbonique et azote, une molécule de nitronaphtaline $C^{10}H^7AzO^2$, emploie théoriquement 21 molécules de nitrate d'ammonium, ce qui correspondrait à un mélange de 9.14 de mononitronaphtaline et 90.86 de nitrate d'ammonium pour cent parties.

On a trouvé qu'il était avantageux de forcer la dose de substance comburante; de là les chiffres différents employés dans la pratique. Mais il y a autre chose: pour brûler les 6-86 pour 100 de nitronaphtaline et les 4.41 pour 100 de paraffine (analyse B) en admettant que cette dernière soit composée de 85 pour 100 C et 15 pour 100 H, il faudrait 144.62 pour 100 de nitrate d'ammoniaque. Avec 87.93 pour 100 de ce sel on ne transformerait le carbone présent qu'en oxyde de carbone et non en gaz carbonique. Si nous considérons la composition du cylindre creux, 88.09 pour 100 de nitrate d'ammonium, nous voyons que la quantité d'oxygène disponible suffit à peine à former de l'oxyde de carbone. Si l'on tient compte encore de l'enveloppe de papier paraffiné, c'est-à-dire d'environ 6 pour 100 de substance organique qu'il conviendrait de brûler, on peut conclure, en toute sûreté, que les cartouches Favier ne fournissent en brûlant que très peu de gaz carbonique. Le produit dominant de la combustion est l'oxyde de carbone.

De semblables explosifs sont à rejeter de prime abord. Il est à peine besoin de rappeler que le coton-poudre n'a jamais pu être employé couramment dans le travail des mines, pour la même raison qui nous fait douter du succès de l'explosif Favier sous sa forme actuelle.

Au point de vue de la sécurité, nous ne voyons rien à objecter au nouvel explosif. Il est très difficile à enflammer encore plus indifférent au choc et à la percussion que la roburite et la sécurite. Pour provoquer son explosion, il faut des capsules de 2 grammes de fulminate de mercure. De semblables capsules coûtent près de 6 fois plus que celles que l'on emploie communément pour la dynamite. C'est là une circonstance qui s'opposera sans doute à une rapide extension momentanée de l'explosif Favier.

La puissance brisante de cet explosif peut être estimée au double environ de celle de la poudre de mine; dans tous les cas elle n'est pas à comparer à celle de la dynamite.

Une compagnie s'est fondée à Bruxelles pour l'exploitation des brevets Favier. Cette Société est au capital de 10 milions de francs, divisé en 20.000 actions de 500 francs, dont la moitié, entièrement libérée, a été remise en toute propriété à l'inventeur, dont l'autre moitié, souscrite par divers, n'est versée jusqu'ici qu'à concurrence du dixième. »

Suit une observation malveillante et inutile à reproduire.

II. — Flameless powder.

Cet explosif est exploité par « The flameless explosives Company limited », à London. Capital 150,000 livres (3,750,000 fr.).

L'inventeur de la « Flameless Powder », H. Schœneveg, pharmacien à Dudweiler,

près de Saarbrüchen, a reçu, pour sa part, 55,000 livres comptant espèces et 50,000 en actions entièrement libérées.

Le prospectus adressé aux souscripteurs dit que des offres ont été faites à la Cᵉ et des contrats provisoires passés pour la cession des brevets pour sept des colonies anglaises, moyennant la somme de 130,000 livres, la Cᵉ restant seule propriétaire du brevet pour la Grande-Bretagne et pour quatre autres colonies.

Les brevets en question n'ont pas encore été imprimés à Londres ; il est probable cependant qu'ils sont conformes aux demandes de brevet faites à l'office de l'emplre allemand sous les numéros S, nº 4621 et 4649.

Ces dernières s'expriment comme suit :

« L'invention consiste à entourer la cartouche explosive d'une double enveloppe contenant de l'acide oxalique, des oxalates ou des oxalates doubles, au besoin mélangés avec des substances comburantes, dans le but d'éteindre la flamme de l'explosion et d'élever en même temps la puissance brisante. »

Substances explosives, consistant en acide oxalique ou oxalates en combinaison avec du coton-poudre gélatinisé (gélatine explosible, coton-poudre et nitroglycérine) dans le but d'élever le pouvoir brisant de l'explosif et d'empêcher en même temps sa décomposition spontanée et la production de flamme.

Nous avons donc affaire à des préparations nitroglycérinées, enveloppées ou mélangées avec de l'acide oxalique ou des oxalates et des substances comburantes.

Des photographies jointes au prospectus montrent la flamme d'explosion de dynamites additionnées de quantités croissantes du mélange Schœneweg, de poudre de mine, de dynamite, de gélatine explosible seule ou mélangée de la composition Schœneweg.

Un mélange de 50 pour 100 de dynamite et 50 pour 100 de composition ne développe plus de flamme.

Dans les essais que l'inventeur a faits en Belgique, il a employé un mélange de 40 parties de dynamite et 60 de composition. Celle-ci était formée de 75 pour 100 d'oxalate d'ammoniaque et 25 pour 100 de salpêtre. Des cartouches de 50 grammes de dynamite comprimée, du diamètre de 10 millimètres ont été placées au centre d'un cylindre de papier de 30 millimètres et l'espace intermédiaire a été rempli de la même composition. L'un et l'autre de ces explosifs a pu être mis en détonation dans un espace clos contenant de l'air mélangé de 10 pour 100 de grisou, sans provoquer l'inflammation du mélange gazeux.

Nous n'avons pu vérifier expérimentalement les dires de l'inventeur. Toutefois il semble qu'ils prêtent beaucoup à la critique.

Il est évident *à priori* qu'une simple enveloppe de composition préservatrice doit être une garantie beaucoup moins sûre contre l'inflammation des gaz détonants qu'un mélange intime avec la substance explosive. On connaît l'expérience de sir Abel : une grenade dont le centre est formé de poudre à tirer et la périphérie de cristaux de soude a été enflammée. Le sel de soude n'a perdu du fait de l'explosion qu'une quantité infiniment petite, moins de 1 pour 100 d'eau. Il est bien évident qu'avec une préparation nitroglycérinée, dont la vitesse à inflammation est bien plus considérable que celle de la poudre, on observerait un effet encore plus minime sur la substance enveloppante. Il est difficile de comprendre que dans un trou de mine chargé de nitroglycérine enveloppée du mélange de Schœneweg, l'explosion puisse se produire avec une flamme sensiblement diminuée.

Admettons que le mélange intime de 50 pour 100 de dynamite, 37 1/2 pour 100 d'oxalate d'ammoniaque et 12 1/2 pour 100 de salpêtre, détone sans flamme — ce qui n'est pas bien positivement prouvé jusqu'ici. Quels seront les gaz qui résulteront de l'explosion ?

La nitroglycérine se décompose en acide carbonique, azote, eau et un peu d'hydrogène ; théoriquement 100 parties d'oxalate d'ammoniaque exigent, pour se brûler en eau, azote et gaz carbonique, 113 parties 8 de salpêtre. Pour les 37 1/2 parties

d'oxalate ammoniacal, il faudrait donc 42 parties 7 de salpêtre; nous n'en avons que 12 parties 1/2.

Il est donc bien certain que l'explosion de la « Flameless Powder » donne naissance à des quantités non négligeables d'oxyde de carbone d'ammoniaque et peut-être aussi d'acide cyanhydrique. De ce fait déjà on ne peut prédire un avenir bien brillant au nouvel explosif.

Le prix de revient de la « Flameless Powder doit être un peu plus élevé que celui de la dynamite. Celle-ci conte en Angleterre de 3 à 3 fois 1/2 plus que la poudre de mine. Or comme il faudrait, à effet égal, environ moitié moins de « Flameless Powder », que de poudre de mine, il en résulte que l'emploi du nouvel explosif augmenterait le prix de revient du charbon; il est peu probable que les consommateurs se déterminent à changer leur explosif sur les seules affirmations de sécurité à l'égard du grisou, invoquée par les prospectus. Une nouvelle poudre pour l'exploitation des mines de charbon doit pouvoir rivaliser de prix avec la poudre de mine ordinaire.

En Allemagne les deux demandes de brevet de Schœneweg ont été reçues, néanmoins, jusqu'ici il n'y a pas eu de tentatives pour la fabrication industrielle de ces explosifs.

A titre de curiosité nous relèverons encore ceci : Schœneweg a fait apport à la C[e] anglaise « Flameless explosives Company » de son brevet anglais pour la sécurite. Cet explosif est composé, comme l'on sait, de dinitrobenzine mélangée à du nitrate d'ammonium. Or, les imprimés de la C[e], déclarent, sur la foi de l'inspecteur des mines Margraf, que la sécurite est absolument sans danger lorsqu'elle détone dans une atmosphère de grisou et de poussière de charbon. Or, rien n'est plus faux, ainsi qu'il ressort des expériences de la Commission des mines de Saxe. 175 grammes de sécurite ont déterminé à chaque coup l'explosion d'un mélange d'air, de grisou et de poussier de charbon, dans les proportions indiquées par Margraf.

A relever aussi ce point que le brevet anglais de Schœneweg pour la sécurite est sans valeur. Sans parler de ce que des explosifs de cette composition étaient connus depuis longtemps, il faut remarquer encore que Lamm, bien avant Schœneweg, s'est fait breveter en Angleterre pour une série de compositions explosives qui comprennent la sécurite.

III. — Romite.

Dans les premiers mois de 1888, les journaux techniques anglais se sont repris à faire de la réclame à la romite, cet explosif inventé par le suédois Sjœberg, il y a quelques années et que l'inventeur lui-même paraissait avoir tué sans retour.

L'histoire vaut la peine d'être contée.

Sjœberg avait composé son explosif avec :

Nitrate d'ammonium	8 parties.
Pétrole d'éclairage	2 —
Paraffine	1 —

le tout amené en forme de gélatine. D'un autre côté on prépare une gélatine avec :

Chlorate de potassium	7 parties.
Pétrole	2 —
Paraffinn	1 —

On mélange les deux produits et l'on ajoute :

Charbon de bois léger	2 parties.

Le pétrole employé à l'éclairage étant trop volatil, l'auteur lui avait substitué l'huile de paraffine. Il avait indiqué plus tard la composition :

Nitrate d'ammonium	10 parties.
Naphtaline	1 —
Huile de paraffine rectifiée	2 —

D'autre part on gélatinise :

Chlorate de potassium	7	parties.
Naphtaline	1	—
Huile de paraffine	2	—

et l'on mélange les deux compositions.

L'auteur attribuait à ces explosifs les avantages suivants :

Avec une puissance au moins égale à celle des dynamites actuellement employées, elle offre une plus grande sécurité dans sa fabrication, son transport et son emploi. Elle ne peut être amenée à l'explosion que dans un espace hermétiquement clos et exige même dans ces conditions, une impulsion explosive très énergique. Le feu, les étincelles, le choc, l'explosion même d'une capsule à dynamite ne peuvent l'amener à détonation lorsqu'elle est librement magasinée à l'air. Elle est absolument indifférente à la gelée.

Pour mettre en valeur son *invention*, Sjœberg s'était associé à un banquier de Stockholm. Un industriel allemand, ayant entendu prôner le nouvel explosif, avait déterminé Sjœberg et son capitaliste à le faire expérimenter en Allemagne. Or, en cours du voyage que Sjœberg fit à cet effet, apportant avec lui la romite destinée aux expériences, une partie de son produit prit feu spontanément et l'inventeur n'eut que le temps de précipiter son malencontreux produit par la fenêtre du coupé. Le produit échappé à cet accident fut conservé dans une malle à l'hôtel où logeait l'inventeur; au retour d'une promenade avec ses commanditaires, la malle et son contenu se trouvèrent entièrement carbonisés ainsi qu'une partie du plancher sur lequel ils reposaient. Les tentatives de propagation de la romite en Allemagne n'eurent pas d'autre suite. L'inventeur rejeta la cause de l'accident sur l'impureté des matières premières qui lui avaient été livrées.

L'instabilité de toutes les compositions explosibles contenant du chlorate de potasse n'est plus à démontrer. Un grand nombre de gouvernements européens en ont interdit la vente. Pour illustrer le danger de ces préparations, le docteur Dupré, du *Home-Office de Londres*, a imaginé une expérience originale et décisive. Il répand sur le parquet en bois de son laboratoire quelques particules de l'explosif au chlorate et les frappe d'un grand coup de manche à balai. Il est rare que dès le premier choc il ne se produise pas de détonation.

En thèse générale les préparations contenant du chlorate de potasse sont donc à tenir comme suspectes. Or, dans notre cas, la présence du nitrate d'ammonium vient encore augmenter les dangers d'explosion et d'inflammation spontanée. Le nitrate en effet, est rarement bien neutre ; et le fût-il au moment de l'emploi, il ne conserve pas longtemps sa neutralité. Or, toute trace d'acide mettant en liberté de l'acide chlorique qui tôt ou tard brûlera une particule de substance organique en contact avec lui, il est facile de comprendre les phénomènes de déflagration spontanée qui se sont produits avec les préparations de Sjœberg.

Il a été fait plus tard, en Allemagne, quelques applications de la romite dans une carrière ; bien que ces essais n'aient pas été malheureux, on a cessé néanmoins l'emploi d'un explosif aussi dangereux.

Les décrets qui réglementent en Allemagne la vente et le transport des explosifs présentent une lacune en ce qui concerne les préparations chloratées. Leur transport n'est interdit qu'alors que le chlorate de potasse se trouve mélangé à de l'acide picrique ou à des picrates.

En Angleterre, la réglementation est plus sévère et la vente des explosifs contenant du chlorate de potasse est formellement interdite. C'est ce qu'ignorait sans doute Sjœberg alors qu'il faisait insérer dans les journaux de ce pays, au commencement de 1888, une réclame pompeuse pour la romite.

IV. — CARBO-DYNAMITE.

Brevetée en 1886, par William-Dabrymphle Borland, ce n'est que dans le courant d'avril 1888, que cette nouvelle dynamite a fait son apparition sur le marché anglais. L'essai a été poursuivi dans les mines de Treherbert (Galles du Sud).

L'énoncé du brevet mentionne : la préparation et l'emploi du liège carbonisé comme substance absorbante pour les composés détonants liquides — la fabrication d'une dynamite avec 8 parties de nitroglérine et 1 partie de charbon de liège, composition à laquelle on peut ajouter de l'eau pour la rendre ininflammable — la fabrication d'une dynamite au kieselguhr (terre d'infusoires), à laquelle on ajoute du charbon de liège pour éviter le suintement de la nitroglycérine au contact de l'eau — la fabrication d'une dynamite composée de nitroglycérine, d'eau, de kieselguhr et de charbon de liège.

Il est douteux que Borland eût obtenu un brevet en Allemagne pour les préparations ci-dessus. Lui-même déclare d'ailleurs, qu'il n'est pas le premier qui ait employé le charbon de bois comme absorbant de la nitroglycérine dans le but surtout d'éviter le suintement de l'huile explosive au contact de l'eau. Mais, ajoute-t-il, les charbons que l'on a employés à cet effet, ont l'inconvénient de n'absorber que 5 à 6 fois leur poids de nitroglycérine ; de plus, les dynamites obtenues manquent de plasticité et dégagent en brûlant des gaz nuisibles.

Le charbon de liège absorbe, au dire de l'auteur, de 7 à 8 fois son poids de nitroglycérine. Dans le compte rendu des essais à Treherbert, il est parlé même d'une carbo-dynamite à 90 pour 100.

Jusqu'ici nous n'avons pas réussi à obtenir un charbon de liège qui absorbât plus que 5.7 fois son poids de nitroglycérine. Le produit dont parle Borland, s'il contenait véritablement 90 pour 100 d'huile explosible devait en être tellement saturé qu'au moindre frottement, à la plus petite pression, de la nitroglycérine s'en serait séparée. Peut être aussi cette dernière avait-elle été épaissie par une addition de coton-collodion.

Les charbons employés dans nos expériences ont été préparés en petit au laboratoire et en grand dans une fabrique de poudre, en suivant à la lettre les prescriptions du brevet.

Le brevet de Borland ne prétend pas que la carbo-dynamite dèveloppe moins d'oxyde de carbone que la dynamite préparée au charbon de bois ordinaire. Cette affirmation ne saurait être prise au sérieux par tout lecteur réfléchi ; mais le compte rendu des essais de Treherbert, rapporte que l'explosion d'une livre de dynamite de kieselguhr a développé des gaz très mauvais, délétères, tandis qu'un poids égal de carbodynamite n'en a point produit de semblables : et c'est là, certainement, une assertion erronée. La carbodynamite, pas plus que la dynamite de charbon de bois ne saurait être utilisée dans les mines.

L'inventeur déclare plus loin que l'on peut mélanger à la carbodynamite un quart de son poids d'eau ; qu'elle devient ininflammable dans ces conditions, mais que l'on peut cependant la faire détoner à condition de se servir de capsules assez fortes. Ces faits étaient connus depuis longtemps des fabricants de dynamite au charbon ; mais comme on ne sait quelle quantité d'eau peut se dissiper à la longue des cartouches de dynamite aqueuse, qu'il en résulte une incertitude de la qualité, de la puissance, de la sécurité du produit, on n'a jusqu'ici tiré aucun parti utile de ces observations.

Borland prépare aussi une dynamite composée comme suit :

Nitroglycérine	75	parties.
Charbon de liège	3	—
Soude calcinée	2	—
Kieselguber	20	—

Ce dernier peut être imbibé de son poids d'eau. Un produit semblable, différent seulement par la nature du charbon — a été fabriqué en grandes quantités en Allemagne,

il y a quelques années, et exporté en Belgique sous le nom de *lithofracteur*. On savait que ces dynamites ne laissent pas échapper la nitroglycérine au contact de l'eau ; mais, pour les raisons qu'on a lues précédemment, on n'avait trouvé nul avantage à préparer des dynamites aqueuses.

D'après Borland l'eau joue un rôle important dans la composition ci-dessus ; des préparations analogues n'offriraient point de dangers dans les mines à grisou. Remarquons, en ce qui concerne les applications aux charbonnages, que ces dynamites excellentes sans doute pour le travail de la pierre, sont beaucoup trop brisantes pour le charbon qu'elles pulvérisent sans rendre d'effet utile.

En résumé, quoique les inventions touchant les substances explosives, soient chaque année plus nombreuses, ainsi qu'il appert des statistiques publiées par les offices de patentes des divers états, nous n'avons à enregistrer aucun progrès important, pas même de *nouveauté* vraiment intéressante.

Peut-être en serait-il autrement, si tous les travaux faits dans cette voie, si toutes les découvertes étaient publiés ; mais certains explosifs, réservés actuellement aux usages de guerre, ne nous sont pas connus en raison du *secret d'état* et du mystère dont on entoure leur fabrication et leur composition.

MUSÉE COMMERCIAL DE TURIN

M. Arnaudon, directeur du Musée commercial (*Museo merciologico*) de Turin, a eu l'obligeance de nous envoyer un rapport au maire de cette ville, sur le musée en question. Ce rapport est divisé en deux parties : l'une est l'exposé des motifs pour l'agrandissement des locaux, l'autre est l'énumération des nouveaux produits dont s'est enrichi le musée de 1887 à 1888. Comme la première partie est d'un intérêt général et pourrait servir de thèse en faveur de la création ou de l'institution de musées semblables dans les principales villes de France, nous prenons la liberté de la traduire partiellement pour nos lecteurs.

Rapport au maire de Turin.

Exposé des motifs pour l'agrandissement des locaux.

Conférences commerciales sur les matières premières du commerce et de l'industrie. Sujets à traiter.

La cessation des conférences commerciales (1) a pour effet de diminuer un peu l'utilité du musée, tel qu'il a été conçu par son fondateur. Néanmoins les objets qui le composent instruisent encore le visiteur et l'intéressent par eux-mêmes, grâce aux notices qui accompagnent chaque genre de marchandises et qui donnent la synonymie dans les principales langues, la provenance, les usages, la valeur, les données statistiques relatives au mouvement commercial.

Dans bien des cas où il s'agit de choses nouvelles et spéciales, le produit a besoin d'être vivifié davantage par la parole, par les expériences qui en font saillir les propriétés, qui enseignent les applications, les moyens de découvrir les fraudes, bref cet ensemble de connaissances au moyen desquelles se vulgarise l'histoire des principales marchandises, surtout de celles d'actualité. C'est ainsi qu'il faut des monographies sur les ciments hydrauliques, sur les pâtes céramiques, sur l'acier, sur quelques alliages métalliques, sur les bois et sur d'autres matériaux de construction. Il faut faire connaître les lignites, la tourbe et les agglomérés combustibles ; les gommes élastiques et les cires végétales, les résines, les huiles dites de poisson, qui forment l'objet d'un vaste

(1) L'année dernière, on a fait des conférences dans les galeries mêmes du Musée, en visitant les collections, de manière que ces démonstrations servissent en outre à faire connaître les objets.

commerce dans les régions polaires. Il faut, en outre, exposer les nouvelles méthodes pour obtenir la soude, les savons, les récents décolorants avec les procédés pour le blanchiment des étoffes.

Ajoutons-y :

Quelques matières textiles nouvelles, telles que la jute, les orties, le sunn, le sida, le kapok, le caraguat, etc., puis les matières colorantes dérivées du carthame, les couleurs stables ou fugaces pour la peinture, les couleurs vénéneuses et les couleurs inoffensives pour les substances alimentaires ;

Les matières nouvellement introduites dans la parfumerie et les adultérations dans l'industrie des cuirs et peaux ;

L'augmentation artificielle, plus ou moins licite, du poids de la soie et des autres tissus ;

Les principales matières et leurs falsifications : les viandes, le lait, le sang, les farines, le pain, le chocolat, le café, le thé, le maté, la coca, les boissons spiritueuses ; les inébriants et les stupéfiants comme le vin, le tabac, l'opium et les autres drogues médicinales ou de condiment comme la cannelle, la vanille, le quinquina, la rhubarbe, l'eucalyptus, le quebracho, le jaborandi, le coton, le strophante, le podophylle, le gelsémium, etc.

Nouvelles collections et études.

Le Musée n'a pas seulement besoin de reprendre sa salle des conférences ; il lui faut encore de la place pour loger les nouvelles collections recueillies par l'auteur de ce rapport ou données par les producteurs. Ainsi, cette année, l'auteur s'est procuré des échantillons de marbres et de pierres choisis dans la Savoie et le Dauphiné, et il a recueilli, sur le lieu même de production, des renseignements sur les usages de ces divers matériaux.

Parmi les donateurs dont je donne la liste dans l'appendice, il y en a quelques-uns qui méritent une *mention spéciale* pour leurs grandioses établissements ou l'originalité des produits ; je me propose de continuer, s'il est possible, de citer les donateurs de ce genre, pour l'utilité réciproque des commerçants et des producteurs.

Diagrammes et tableaux statistiques concernant la production et le commerce, ainsi que l'utilisation des résidus.

Aux échantillons susdits, nationaux et étrangers, j'ai ajouté une série de tableaux et de diagrammes statistiques, dont plusieurs ont été composés par moi, pour rendre plus sensible le mouvement commercial dans une période déterminée. Les plus remarquables sont ceux relatifs aux céréales, aux huiles et aux matières grasses, aux poissons et aux cétacés, aux laines et aux peaux, etc., puis ceux qui donnent la composition centésimale figurée de certaines matières ; ceux enfin qui concernent les moyens nouveaux d'utiliser les résidus des maisons, des établissements commerciaux, des manufactures et des villes.

Travail manuel dans l'enseignement.

On a complété l'organisation des modèles du travail manuel pour nos écoles moyennes et élémentaires, organisation qui a été proposée par le directeur et sur laquelle il a écrit, il y a plusieurs années, en cette même ville de Turin.

Types et modèles pour musées scolaires, vues des ports de commerce et de docks, portraits et biographies d'hommes utiles.

On a continué, dans le laboratoire même du Musée, la série des petits modèles de bancs scolaires et la série pour l'enseignement, comprenant les objets que l'on pourrait fabriquer et recueillir ici pour les musées de nos écoles élémentaires. J'ai pu ajouter dans ces derniers temps, un nouvel appendice à la collection du Musée : les vues des principaux ports de commerce italiens et étrangers, avec les magasins généraux ou

docks, quelques-uns représentés par de magnifiques photographies ou dessins chromographiques. Je suis en train d'ajouter la notice biographique des inventeurs, avec leur portrait, ainsi que celle des hommes méritants, qui ont contribué d'une manière quelconque au progrès des industries et du commerce internationaux, afin surtout qu'ils servent à exciter chez les visiteurs de généreuses émulations et à éveiller chez les jeunes gens le désir de suivre les traces de ces hommes utiles, pour l'utilité générale.

Collections de fruits.

Enfin, j'ai cherché à constituer une collection de fruits typique, comme complément aux matières alimentaires, en réunissant les dessins d'ampélographie publiés par le ministère de l'agriculture avec les fruits artificiels de Garnier-Valetti, qui, s'il était encouragé, pourrait révéler son secret avant que celui-ci ne descende avec lui dans l'inconnu.

Recherches spéciales et publications scientifiques.

Au laboratoire du Musée même, j'ai institué des recherches et des études spéciales sur la connaissance des marchandises. Quelques-uns de ces travaux ont déjà été publiés ; par exemple ceux qui sont relatifs aux divers produits de la parfumerie et aux couleurs pour la peinture ; aux ciments et aux matériaux de construction ; j'ai fait gratuitement des essais pour les commerçants et les industriels, et de cette façon aussi j'ai obtenu des échantillons de leurs produits pour accroître les collections de leurs musées.

La direction a donné quelques réponses à la douane, à l'association des parfumeurs et aux autres institutions publiques.

Visites.

Bien que le Musée des marchandises soit né et ait vécu modestement, il n'en a pas moins exercé une certaine influence dans le pays et il a rencontré les sympathies du public qui lentement a appris à l'apprécier. La jeunesse particulièrement s'est mise à l'étudier ; les ouvriers en ont fait autant pendant l'hiver et le printemps ; les jours de fêtes de ces saisons dépassent généralement la centaine.

Tous les jeudis, les galeries ont été fréquentées principalement par la jeunesse des instituts et des écoles commerciales ou techniques, ainsi que par des élèves des écoles élémentaires sous la conduite de leurs maîtres ou de leurs maîtresses.

Pendant les vacances, le musée a été visité par divers professeurs nationaux et étrangers ; quelques-uns d'entre eux ont vanté l'institution dans leurs rapports officiels ; plusieurs l'ont imitée dans ces dernières années.

Correspondances.

Le Musée des marchandises de Turin est actuellement en correspondance avec les musées analogues étrangers et nationaux ; surtout avec ceux de Milan, de Bruxelles, de Buenos-Ayres, de Montvideo, de Constantinople et de Tunis ; il en a reçu des publications et il a été honoré de celles de notre gouvernement par les ministères des finances, des affaires étrangères, de l'agriculture et du commerce.

L'utilité de cette institution qui était à peu près unique en son genre il y a une trentaine d'années et qui depuis s'est tant généralisée en Italie et au dehors (1) pourra devenir de plus en plus grande, pourvu que la municipalité de Turin lui continue sa puissante protection et la seconde dans son développement nécessaire, lequel tend essentiellement à enrichir cette ville d'une création qui lui appartienne véritablement et qui, par un travail persévérant et confiant, contribue à l'avenir de cette cité.

Turin, le 14 octobre 1888.

Le Directeur,
G.-G. ARNAUDON.

---

(1) Venise a eu son musée de marchandises en 1870 ; Florence, Gênes, Bari, Foggia, Catane, etc., ont eu les leurs plus tard.

DU PAVAGE EN GÉNÉRAL ET PARTICULIÈREMENT DU PAVAGE EN CIMENT AVEC OBSERVATIONS FAITES A GRENOBLE

(Della paviementazion in genere e di quella col cemento in particolare con asservazioni fatte a Grenoble.)

Par G. ARNAUDON.

Parmi les causes contribuant au confort et à la salubrité d'une ville et qui exercent une grande influence pour y attirer une nombreuse population, il faut citer le bon pavage des rues, par conséquent la facilité de parcours et la propreté de ces rues ainsi que des places auxquelles elles aboutissent.

Cela explique pourquoi dans tous pays civilisés on cherche à améliorer la voirie en tirant parti des matériaux que l'on a le plus facilement à sa disposition, et en obviant autant que possible aux difficultés que peuvent présenter les divers systèmes de pavage...

Divers systèmes de pavage.

Nous avons pu voir plusieurs systèmes de pavage employés dans diverses villes d'Europe. Nous citerons les suivants :

Le pavage, soit au moyen de galets, soit au moyen de pierres taillées en cubes ou en prismes rectangulaires, soit au moyen de dalles plus ou moins grandes et diversement façonnées;

Les cubes et prismes métalliques, surtout en fer ; le bois de diverses qualités, employé tantôt à l'état naturel, tantôt imbibé de matières résineuses, bitumineuses ou siliceuses;

Les briques, l'asphalte argileux, le macadam ou empâtement de pierres cassées, de gravier et de sable, et enfin le ciment qui dans ces derniers temps s'est perfectionné au point de se généraliser dans quelques villes telles que Grenoble et d'autres villes du Dauphiné.

Pavés et galets en pierre.

Chaque pays tend naturellement à se servir de ce qu'il trouve plus facilement et à moins de frais dans ses environs, ou de ce qu'il peut transporter à peu de frais des autres localités. De ce nombre, sont les galets du lit de nos fleuves, avec lesquels on peut même exécuter des dessins gracieux comme on en voit autour du *Palazzo Madama* à Turin, du château royal de Stupinigi, etc... Le prix du pavage en galets se paye, pour le premier établissement, à raison de 1 fr. 20 le mètre carré, y compris les 6 centimètres de sable sur lesquels on adapte les galets; les réparations successives de ces différentes sortes de pavage coûtent 0 fr. 60 le mètre carré.

Pavage en pierres régulières.

Il est formé de pierres diverses taillées en dalles ou en prismes de dimensions variables : à Turin on emploie les siénites de Bulla, les granites d'Alzo et de Baveno, les gneiss de Malanaggio, de Borgone, et d'autres gneiss des vallées de Suze et de Lanzo; ces dalles ou ces prismes taillés selon la mesure voulue sont fournis par traité, à l'administration ou aux entrepreneurs constructeurs, à raison de prix fixes par mètre carré, selon le genre de pierres adopté, la forme et les dimensions.

Le pavé de pierres rectangulaires de Barge, de Bagnolo et de Rorà, en dalles de 0,03 d'épaisseur pour une arête de 60 à 80 centimètres, se paye 5 fr. 80 le mètre carré et 0,07 par chaque centimètre d'augmentation dans la grandeur ou l'épaisseur.

Les pavés en pierre ont le grand avantage de durer longtemps (40 à 50 ans s'ils sont en granit) et d'être d'un prix minime relativement à l'excellente qualité des matériaux dont abondent nos Alpes ainsi que nos fleuves et nos torrents d'où l'on tire le sable qui leur sert de lit et qui permet de les réunir ; tous ces matériaux nous fournissent un pavage résistant et peu coûteux. Il est vrai que ce pavage n'est pas commode pour les piétons et pour les voitures ; mais, par compensation, il a l'avantage de maintenir les rues sèches ; il est assez hygiénique, vu la facilité avec laquelle il est lavé par les pluies ; en outre, l'eau de lavage, vu les conditions de pénétrabilité du terrain d'alluvion, comme par exemple à Turin, ne s'arrête pas à la surface ou dans la matière du pavage, ce qui a lieu dans d'autres villes et dans d'autres systèmes (1) ; mais elle ne tarde pas à s'écouler dans le sous-sol pour s'unir aux eaux souterraines qui se dirigent vers les parties inférieures de la ville, à l'est et au nord, pour se rendre au Pô et à la Dora dont le niveau est plus bas.

Les galets de Turin se prêtent très bien au pavage, ils se composent de nombreuses variétés de roches de nos Alpes, tels que quartzites, serpentiles, lépidolites, diorites, variolites, euphotides, smaragdites, gneiss, granites, siénites et roches granitiques.

Ce genre de pavage, le plus approprié aux conditions naturelles de notre ville, présente cependant quelques inconvénients : par exemple celui du bruit des voitures qui peut devenir assourdissant. Quelquefois même, les dalles n'ont pas été bien équarries ou bien placées sur le sable et le gravier, de sorte qu'il se produit des inégalités de niveau et des fractures des angles ; les dalles deviennent convexes et il se forme des creux, qui par les temps de pluie se remplissent d'un liquide plus ou moins sale ; c'est ce qui s'observe particulièrement pour les pierres schisteuses et tendres, qui, de leur nature, sont plus faciles à s'user et à se réduire en boue (2). Alors, étant donnée leur structure fine et compacte, elles deviennent si lisses, surtout quand elles sont humides, qu'il est difficile de marcher dessus sans glisser, témoin les dalles des ponts de Florence et de Rome.

Nos granits, taillés avec soin, sont exempts de cet inconvénient ; ils ne cassent pas facilement, et ils sont assez durs pour ne s'user que lentement. De plus, étant construits d'un mélange d'éléments divers, quartz, mica, asphalte, ils s'usent inégalement et présentent toujours une superficie inégale.

Le marbre blanc, employé dans quelques villes comme Venise et Gênes, n'a pas seulement l'inconvénient de devenir lisse par l'usure, mais il a encore celui d'être trop éblouissant.

Laves.

Elles sont en usage depuis l'antiquité, comme on peut le voir à Pompéi ; elles sont communes aujourd'hui dans le sud de l'Italie, dans quelques parties de la Lombardie et dans le midi de la France. Le pavage en pierres volcaniques présente à un plus haut degré les défauts du pavage en pierre, mais plus prononcés encore, quant à la rapidité de l'usure, à la fragilité et au poli de la surface sur laquelle les chevaux glissent si facilement qu'on est obligé de les tenir avec la main pour les empêcher de tomber.

Emploi des métaux.

Le fer et surtout la fonte ont été expérimentés en Russie et en Angleterre. Il y a trente ans environ, nous avons eu l'occasion de voir une partie des rues les plus fréquentées de Londres, pavées en fer.

---

(1) Quand le sous-sol est imperméable comme à Rome, ou quand il est rendu artificiellement imperméable comme on fait pour le pavage en bois sur un lit de béton préparé au moyen de ciment et de gravier.

(2) Ces matières organiques en putréfaction deviennent plus ou moins nuisibles si le sous-sol est imperméable (Voir à ce sujet le Mémoire du professeur E. Chevreul : Sur l'Hygiène des cités populeuses et principes de l'assainissement des villes).

Pavage en briques.

Dans les pays où les pierres manquent, surtout en Hollande, et dans les villes où il n'y a, pour ainsi dire, pas de circulation de voitures, comme à Venise, on emploie des briques bien cuites, et l'on s'en trouve bien ; ailleurs on s'en sert exclusivement pour les trottoirs, parce qu'elles ne présentent pas assez de résistance à la pression des voitures.

Pavage en cailloux et sable, ou macadam.

Ce système, attribué à John Macadam, est une imitation de ce que les Romains de l'antiquité appelaient statumen ou statumina, il ressemble encore à celui qui était utilisé depuis assez longtemps pour nos routes ; il consiste simplement en stratifications successives de cailloux, de gravier et de sable. On commence par faire une couche de pierres assez plates, qui affermissent plus complètement le terrain préalablement battu ; on établit ensuite une couche de cailloux cassés en morceaux de 2 à 6 centimètres, et autant que possible de la même nature que la pierre, de manière à pouvoir former sous la pression une masse assez homogène.

On emploie à cet effet diverses sortes de pierres, selon les localités : le granit, le porphyre, la serpentine, le silex pyromaque, sont généralement préférés. La quartzite, ainsi que les pierres calcaires et schisteuses, sont généralement trop fragiles ; on les emploie pourtant, dans certains cas, à cause de leur bas prix ; c'est ce que l'on fait dans les chemins en dehors des villes, où il passe moins d'hommes et de voitures.

Pour les réparations successives du macadam, il est bon d'employer des matériaux de même nature ; on conserve ainsi à la place ou à la rue une surface plus régulière.

On arrose d'eau la première couche et la seconde, on les bat ensuite et on les comprime avec de puissants rouleaux à vapeur. Lorsque la masse est bien aplatie et bien affermie, on répand dessus du gravier et du sable ; on baigne encore abondamment et l'on fait repasser le cylindre pour que la surface soit bien compacte et bien nivelée. Le prix du macadam varie de 5 à 9 francs le mètre carré selon la qualité des matériaux employés.

Une des conditions principales pour conserver le macadam est d'arroser souvent, ce qui non seulement empêche la désagrégation, mais empêche la production de la poussière qui serait dangereuse à la respiration. On a soin de tenir la superficie unie et régulière en ajoutant du gravier et du sable pendant les arrosages.

Les frais d'entretien pour le macadam surpassent notablement les frais de main-d'œuvre pour le pavé : on les évalue de 1 fr. 50 à 15 francs selon que la localité est plus ou moins fréquentée.

Bien que le macadam présente certains avantages sur les dallages, comme ceux de moins fatiguer les chevaux et les voitures, lesquels peuvent courir sans produire de secousses, il présente néanmoins de graves inconvénients : il produit une poussière désagréable quand le temps est sec, et de la gadoue quand il pleut. Ces inconvénients se produisent surtout quand on ne sait pas se servir des machines à balayer coadjutrices de l'action des lances pour nettoyer les routes.

Pavage en bois.

Le pavage en bois est en usage depuis longtemps dans les pays du nord comme la Russie. Nous l'avons vu en Angleterre jusqu'en 1851 ; à Paris, il a été expérimenté plus tard. On employait le bois, implanté dans du sable ou dans du béton ; on choisissait le chêne et le sapin ; maintenant on préfère le sapin rouge du nord imbibé de goudron qui le préserve jusqu'à un certain point de l'imbibition par l'eau et surtout par les liquides organiques animaux, tels que les urines et les parties solubles des matières fécales des chevaux, etc...

On taille le bois en morceaux rectangulaires de 0 mèt. 15 de hauteur ; on établit une

fondation de béton au moyen de ciment, de pierres et de gravier, puis successivement de ciment et de sable ; au bout de quelques jours, on place des cubes de bois sur cette base, en laissant entre un cube et le suivant, une lacune dans laquelle on coule du goudron liquide et chaud ; ensuite on verse par-dessus un mélange de 1 partie de ciment et 4 parties de sable ; cet enduit protège la partie supérieure du bois qui, du reste, est déjà imbibée de goudron et qui se trouve placée entre deux couches de ciment. On termine par une couche de sable et de gravier qu'on laisse dessus pendant quelques semaines afin de minéraliser, pour ainsi dire, la surface du bois.

On lave ensuite au moyen de lances le pavage ainsi obtenu ; celui-ci réunit l'avantage d'être un peu élastique et de ne pas produire grand bruit au passage des voitures, ce qui est heureux pour les voisins et les voyageurs.

On estime les dépenses de premier établissement à 20 ou 22 francs le mètre carré ; à Turin, elles ont été de 21 francs.

A Turin, d'après les assertions du Directeur de la Société de construction, il ne serait plus nécessaire de toucher à la fondation en béton et, par conséquent, le renouvellement du bois seul ne coûterait que 12 francs le mètre carré.

L'usure et la durée du pavage en bois varient selon la perfection du travail et la circulation. On prétend que l'usure est annuellement de 0,003 à 0,004. L'expérience a démontré que la durée de ce pavage est de 8 années au plus : au bout de ce temps, la superficie est de plus en plus irrégulière et pénible pour les voitures.

En outre, ce pavage devient malsain à cause des creux qui s'y produisent et dans lesquels l'eau séjourne. Il y a plus : tandis que, avec les dallages en pierres, l'eau passe facilement dans le sous-sol sablonneux, alluvional et perméable, et est entraînée dans le sous-sol par un drainage naturel, voici au contraire ce qui arrive avec les pavés en bois : à cause de l'imperméabilité de la couche de béton qui supporte le bois, l'eau et la boue, qui ne tardent pas à pénétrer dans la couche mince de ciment superficielle reposant sur une surface homogène de bois et de goudron, traversent les interstices et les fibres du bois, pour aller s'arrêter sur la couche de béton inférieure où la matière organique se corrompt en même temps que le bois, de sorte qu'il se produit des exhalaisons nuisibles (1) et de la *malaria*.

Un autre inconvénient du pavage en bois comparé au dallage en pierre, c'est l'humidité qui reste même à la surface par défaut d'écoulement dans le sous-sol. Ce défaut s'observe spécialement dans les villes à brouillard, ou dans lesquelles l'évaporation superficielle est lente (comme en Angleterre, en Allemagne et dans quelques villes de France).

En résumé, le pavage en bois peut convenir à certaines villes placées dans des conditions particulières de climat et qui manquent de pierres ainsi que d'autres matériaux minéraux de construction ; mais pour des villes comme Turin, il doit être rejeté tant en raison des frais assez élevés de premier établissement, que des difficultés de la main-d'œuvre, de sa faible durée, et spécialement des causes d'insalubrité qu'il accumule dans le sous-sol.

Asphalte.

Presque toutes les villes importantes ont des rues asphaltées, indépendamment des endroits couverts tels que les galeries. L'asphalte que l'on emploie est un calcaire bitumineux, ou une pierre calcaire imbibée de 7 à 15 pour 100 de matières bitumineuses (2) ; tels sont les asphaltes les plus connus : ceux du Val-de-Travers, près de Neufchâtel en

(1) En examinant le dessus des cubes de bois d'un vieux pavage, on trouve une sorte de liquide fétide, à réaction sulfuro-alcaline, des corps azoto-sulfurés, des alcaloïdes, ou des amines, ou des ptomaïnes particulières, plus ou moins pernicieuses, matières qui ne se seraient pas produites s'il y avait eu drainage ou écoulement suffisant, enfin si les substances organiques en putréfaction avaient été aérées ou oxydées.

(2) Une roche asphaltique de bonne qualité doit être homogène, c'est-à-dire ne pas contenir de grains de carbonate de chaux blancs, ni de bitume isolé.

Suisse, de Seyssel, de Lauzanne, de Maerta, de Frosinone près de Rome; de Raguse, dans la province de Catane, de Manoppello, de Lettomanoppello et de Roccamorice dans le Val Pescara (Abruzzes) (1), et de certains asphaltes d'autres origines.

Il y a divers systèmes pour asphalter les rues : par exemple on coule l'asphalte fondu entre des règles de fer, sur un fond sec de béton, de 0 mèt. 10 à 0 mèt. 12 d'épaisseur, ou bien on verse le mélange sur une simple fondation de macadam, bien comprimée au rouleau.

On suit maintenant généralement ce que l'on appelle le procédé de l'asphalte comprimé; il consiste à répandre sur la fondation en macadam une couche d'asphalte réduit en poudre et chauffé à 150° centigrades, ou à poser cet asphalte sur un lit de béton en gravier, sable et ciment. On comprime ensuite l'asphalte au moyen de disques de fonte chauffés, on régularise la couche au moyen de cet instrument porté au rouge naissant, puis on finit au rouleau.

Les rues ainsi revêtues d'asphalte sont bien unies, homogènes, impénétrables à l'eau, elles ne font pas de poussière, elles se lavent facilement de la patine qui les recouvre et qui fait glisser. L'effort de traction des chevaux est moindre qu'avec les autres systèmes. Le bruit est minime; il ne se produit pas de trépidation dans les voitures et dans les édifices voisins; aussi l'emploi de l'asphalte a-t-il été adopté pour le voisinage des édifices où l'on a besoin de tranquillité, comme les palais gouvernementaux, les palais de justice, les universités, les écoles, les couvents, les hospices.

L'asphalte naturel, coulé, s'applique sur les fondations des maisons et des voûtes, pour préserver de l'humidité les marchandises qui sont dans les magasins; on l'a employé pour cet usage dans des poudrières et dans des locaux où l'on conserve des denrées, des vêtements militaires et d'autre matériel de guerre.

L'inconvénient du pavage en asphalte est de se ramollir tant soit peu dans la chaude saison, surtout si on lui laisse la teinte noire qui lui est propre. Il se crève aussi plus ou moins pendant l'hiver; les crevasses sont difficiles à réparer par les temps humides, nébuleux et neigeux. Les réparations qu'il faut faire pour canalisation de gaz, d'eau, et pour les égouts ne se rattachent pas bien aux couches anciennes, et le raccord tend toujours à se désagréger; mais ces inconvénients tendent à diminuer avec les nouveaux procédés de compression.

Le coût de l'asphalture des rues est de 10 à 12 francs par mètre carré selon l'épaisseur de la couche. Les frais d'entretien s'évaluent à 1 fr. 30 le mètre carré.

Pavage en ciment.

Chose singulière, les meilleurs procédés, les systèmes modernes les plus appréciés ne sont quelquefois que des pratiques anciennes perfectionnées par de nouvelles recherches qui nous les expliquent et qui nous enseignent les moyens d'éviter les causes d'insuccès : on trouve alors la science de ce qui était précédemment un art empirique, et on établit ainsi des moyens certains de réussite par le choix plus exact des qualités de matière première, et par les proportions des composants employés. Il semble qu'il en soit ainsi pour le pavage en ciment, qui était déjà en usage chez les anciens constructeurs romains; ceux-ci cependant, ne connaissant pas la matière première des matériaux, procédaient empiriquement et ne pouvaient fixer les conditions certaines pour réussir.

A cette époque, on recouvrait les routes, de ciment, par des opérations successives, ressemblant, jusqu'à un certain point, à celles que l'on pratique aujourd'hui.

---

(1) D'après les analyses faites par Durand-Claye et O. Sylvestre, l'asphalte de Raguse contiendrait environ 9 pour 100 de bitume.

Dans l'établissement d'Aveline et C[e], à Catane, on obtient annuellement plus de 40,000 kilogrammes de produits asphaltiques.

L'asphalte naturel du Val-de-Travers, en Suisse, contient 10 pour 100 de bitume et 88 pour 100 de carbonate de chaux.

L'*agger viæ* des Romains (à ce que nous disent Virgile, dans l'*Enéide*, vers 273; Isidore, *Orig.*, XV, 16, ainsi que Pline, Vitruve, Stazio, puis J.-B. Alberti) était constitué par 4 couches successives encaissées dans une excavation profonde de 4 pieds : un mètre environ. On battait fortement le terrain, on le dressait avec des truelles et des pilons ferrés; sur le terrain ainsi préparé, on établissait la première couche, le *stratumen*, au moyen de cailloux et de gravier, parfois au moyen de pierres plus larges, posées plus horizontalement, entrecroisées et reliées ensemble au moyen de ciment et de sable. Sur cette première couche, on plaçait le *rudus*, espèce de béton formé de cailloux unis avec du ciment, puis le *nucleus*, béton moins grossier, composé de ciment et de gravier, ou de minces cailloux auxquels on mêlait de petits morceaux de poterie ou de la craie, selon les localités. Enfin, sur le tout, il y avait une couche plus fine, le *pavimentum*, constitué de ciment et de sable, ou la *sumna crusta*, formée de dalles en pierre ou en lave basaltique, généralement polygonales (1). Des deux côtés de l'*agger* était un accotement, le *crepido*, flanqué de *umbones* ou grandes pierres (2).

Ce pavage en ciment formé de matériaux divers que l'on avait sous la main et que l'on mettait en œuvre sans connaissances suffisantes pour obtenir un résultat certain se désagrégeait souvent. Sans varier sensiblement les opérations successives du pavage, on fait maintenant des routes pavées et d'autres travaux en ciment, toujours stables et d'une résistance que l'on peut calculer à l'avance.

Pour arriver à une telle perfection de résultats, il fallait connaître la composition exacte des matières premières de cette fabrication : chaux, ciment, pouzzolane, argile. Il fallait connaître aussi les transformations que subissent les composants par l'action du feu, celles qu'ils éprouvent par leur immersion ultérieure dans l'eau ordinaire ou dans l'eau salée; il était nécessaire de faire une série d'analyses pour constater les phases diverses qu'ils traversent dans ces actions réciproques des matières en contact. C'est à ce grand travail que s'adonna L.-G. Vicat, de Grenoble, dans une longue série de recherches qui datent de 1817, et qui durèrent jusqu'à 1857 avec une persévérance digne d'imitation. Dans ces recherches, il commença par démontrer que les *chaux hydrauliques*, c'est-à-dire celles qui durcissent sous l'eau, résultent d'une cuisson suffisante de pierres calcaires argileuses, contenant de 12 à 20 d'argile pour 100 de calcaire. Les ciments sont formés de calcaire contenant de 24 à 40 pour 100 d'argile; les pouzzolanes enfin sont presque entièrement constituées par des pierres argileuses, modifiables au feu.

Par ces travaux analytiques sur les chaux et les ciments naturels, Vicat fut conduit à la découverte des ciments artificiels, c'est-à-dire de composés hydrauliques que l'on peut obtenir de toutes pièces, en tout temps et partout, avec de simples chaux grasses non hydrauliques, dites chaux douces, en y ajoutant les quantités voulues d'argile et en chauffant le mélange à une température déterminée.

Il lui fut ainsi possible, à lui et à l'industrie qui suivit ses conseils, de fabriquer avec de la chaux commune du ciment et des chaux hydrauliques d'un effet constant.

Après avoir ainsi reconnu la constitution des ciments hydrauliques artificiels et les lois qui les régissent, Vicat, au lieu de prendre un brevet qui lui aurait en peu de temps rapporté des millions, livra avec générosité le secret de cette grande synthèse au public qui aussitôt en profita largement. La découverte se répandit par toute l'Europe, et il s'éleva de nombreuses fabriques de ciment partout où il existait des carrières et des bassins de calcaire; les fabriques de ce genre étaient confinées d'abord dans quelques localités où se trouvaient des chaux hydrauliques et des ciments naturels.

Comme on peut toujours donner aux ciments artificiels une composition constante bien définie, il est *possible* de prévoir la qualité de ces ciments, leur densité, leur

---

(1) Quelquefois on employait, au lieu de pierres, des briques d'une épaisseur de deux doigts réunies par du ciment ou par de la chaux mêlée à de l'huile.

(2) On peut voir ces dispositions à Pompéi et à Herculanum, ainsi que dans la *Via sacra* de l'ancienne Rome.

dureté, leur degré de résistance à la pression ou à la traction, par conséquent les usages auxquels ils conviennent le mieux comme pierres artificielles pour la construction de monolithes, de ponts, de canaux, de tuyaux de conduite d'eau, même comprimée à plusieurs atmosphères, et de tuyaux de drainage, pour les fosses de vidange, pour les citernes à vin et les fosses des tanneries, enfin pour l'application qui maintenant nous occupe spécialement : le pavage des rues et des places dans les villes.

Parmi les diverses villes dans lesquelles nous avons constaté l'existence du pavage en ciment, il n'en est aucune qui nous ait frappé autant que Grenoble, la *ville du ciment*, la première qui ait appliqué cette matière (c'était en 1869) ; on peut dire que l'emploi du ciment s'y est généralisé et qu'il tend à exclure tout autre système expérimenté comparativement. On y a constaté que le pavage en ciment pouvait être classé en première ligne parmi tous les systèmes, en ce qui concerne la durée, l'économie des frais d'entretien, la propreté, la commodité pour le piéton, ainsi que pour les voitures, lesquelles courent facilement sans danger sur les surfaces cimentées. En effet, ces surfaces planes, légèrement convexes, homogènes, permettent de nettoyer les rues avec une facilité surprenante, ce qui se fait ici au moyen de lances qui lavent le pavé, sans qu'il se forme de flaques; elles conduisent toute la boue dans les ruisseaux où elle s'écoule avec l'eau jusqu'aux égouts.

Le prix n'est que de 10 à 11 francs par mètre carré, c'est-à-dire la moitié environ de ce que coûte le pavage en bois et avec moins de frais d'entretien.

Pour obtenir un bon pavage en ciment, il faut commencer par donner au terrain la pente et la forme qu'il devra conserver ensuite; il est nécessaire que le ciment trouve un *substratum* qui soit stable; c'est le moyen d'empêcher les fissures qui se produiraient autrement. C'est ce que l'on obtient en commençant à former une base de 12 à 15 centimètres de cailloux battus; le terrain ainsi disposé, on compose le béton de ciment avec beaucoup de gravier qui doit ensuite servir de base au mortier de ciment et de sable qui constitue l'enduit supérieur.

On prépare le béton, dont nous venons de parler, en mêlant ensemble 1 volume de ciment pur (par exemple, le ciment de Vicat ou le ciment de Valbonais) avec 9 volumes de gravier lavé et baigné, ou mieux de pierres cassées comme pour le macadam ; on verse le mélange ainsi constitué dans le lit qui lui est destiné, dont la hauteur est de $0^m,15$ à $0^m,20$. Pendant que ce béton, bien empâté, étendu uniformément et battu à petits coups de pilon, est encore humide, et avant qu'il soit devenu compact, on applique dessus l'enduit de $0^m,02$ à $0^m,03$ d'épaisseur, et même de $0^m,05$ pour les routes très fréquentées.

Cet enduit ou mortier est fait avec 1 volume de ciment pur (ordinairement du ciment de Vicat) et 1 volume de sable siliceux, bien lavé mais pas trop fin. Pour obtenir un bon résultat, il convient de mêler le ciment et le sable à l'état sec en volumes égaux, et d'arroser ensuite le tas avec de l'eau, au moyen d'une espèce de pomme d'arrosoir, en remuant la masse à la pelle. Le mélange est suffisant et bien humecté lorsque la matière comprimée dans la main conserve l'empreinte des doigts sans se déformer, en d'autres termes, lorsqu'elle est à l'état de sable humide et non de boue; on applique le mortier de ciment et de sable sur la couche de béton encore humide, en faisant en sorte d'obtenir une adhérence parfaite entre les deux couches, en comprimant le mortier sur le béton à coups de pilon répétés et gradués ; on dresse ensuite les accotements au moyen d'outils de fer spéciaux.

En opérant ainsi la compression, non seulement on donne plus de résistance et de dureté au mortier et au béton, mais on empêche les crevasses qui se produiraient par contraction et qui se produiraient d'autant plus facilement que la couche est plus mince et la superficie du pavé plus large.

Pour éviter les crevasses qui se formeraient pendant le desséchement, on a l'habitude de subdiviser la continuité du pavage : à cet effet, on le réduit en parties isolées et perpendiculaires à la direction des accotements, et, pendant qu'il est encore humide, on

le recouvre de sable que l'on a soin d'arroser fréquemment pendant les 10 à 15 jours qu'on le laisse à la surface du pavage.

Entrons maintenant dans quelques détails. Nous ajouterons que, pour les chemins peu fréquentés, on peut limiter l'épaisseur du mortier de ciment à 2 ou 3 centimètres, et celle de la couche de béton à 8 ou 10 centimètres. S'il s'agit d'une rue très fréquentée et parcourue par un grand nombre de chariots et de voitures, on porte l'épaisseur de la couche de mortier à 4 ou 6 centimètres, sur 15 ou 20 centimètres de béton en ciment et gravier.

On peut désirer savoir comment on calcule la quantité de ciment, de sable et de gravier qui doivent composer un pavage d'une épaisseur déterminée. Supposons qu'il s'agisse d'un pavage de 2 centimètres de mortier et de 10 centimètres de béton; à l'exemple de Vicat, on prend pour ce dernier 1 mètre cube de ciment de Vicat, à prise lente, et 9 mètres cubes de gravier nettoyé, ce qui fournit 9 m. cubes, 500 de béton, lesquels servent pour 95 mètres carrés de $0^{m},10$ d'épaisseur, équivalant à 0 m. cube, 094 de gravier par mètre carré et 0 m. cube, 010 de ciment de Vicat, et en poids à 14 kilogrammes de ciment.

Pour la couche supérieure ou l'enduit, Vicat conseillait de mélanger 1 mètre cube de ciment artificiel et 1 mètre cube de sable pur, ce qui forme 1 m. cube 680 de mortier. Il y a donc 834 kilogrammes de ciment; par conséquent, 1 mètre cube de mortier donnerait 50 mètres carrés de $0^{m},02$ d'épaisseur, et enfin $\frac{834 \text{ kilogrammes}}{50} = 16$ kilogr. 6 de ciment par mètre carré de pavage; voilà pour la partie supérieure ou l'enduit.

On a donc en tout 14 kilogrammes de ciment pour le béton, 16 kilog., 6 pour le mortier, ou 30 kilogrammes 6 par mètre carré de pavage, sans compter les résidus qui se produisent pendant le travail. On calculerait même la quantité de ciment Vicat constituant tout autre pavage.

Aussitôt que ce pavage est suffisamment solide et que les grains de sable n'y adhèrent plus (c'est-à-dire au bout de quelques heures, selon la sécheresse de l'air et la température), on le recouvre d'une couche de sable de $0^{m},10$ environ, que l'on devra imbiber complètement. Cette couche, outre qu'elle prévient la formation de crevasses, a l'avantage de conserver une teinte bise uniforme et d'éviter la formation de taches d'un brun jaune.

Pendant 20 jours environ, il est bon de ne pas permettre le passage des voitures dans les rues récemment dallées en ciment; pour obvier à ce retard, tout en permettant au ciment de se tasser, on peut le protéger au moyen d'une couverture en voûte ou de ponceaux de bois d'une largeur égale à la rue, que l'on fait contigus les uns aux autres sur toute la longueur de cette rue.

Au moyen de ce simple expédient, la ville de Grenoble a pu laisser libre la circulation aux personnes et aux voitures, lorsque la pose du ciment venait d'être terminée; celle-ci même ne dure pas plus de 15 jours.

Voici ce que me disait à ce sujet un homme très autorisé dans la matière, l'ingénieur Thiervoz, directeur du service des eaux, des égouts et des logements insalubres de la ville de Grenoble : « Malgré les interruptions du transit dans les villes où l'on remplace le pavage en pierres déjà existant par le dallage en ciment, les habitants non seulement supportaient cet inconvénient, mais même demandaient partout la substitution du second au premier, car ils avaient pu se convaincre qu'un retard, même de 40 jours, était largement compensé par une période de 15 années sans le moindre travail, sans la plus petite réparation aux rues, lesquelles avaient conservé leur profil primitif. Néanmoins, dans ces dernières années, pour diminuer autant que possible les inconvénients résultant de la longueur du séchage, nous avons placé sur le pavage et à mesure qu'il se faisait, une armature en bois de peuplier, de $0^{m},03$ d'épaisseur, laquelle protège suffisamment le ciment pour permettre une circulation immédiate. Une couverture en bois de ce genre dure environ deux mois au bout desquels, et même un peu avant, le ciment a acquis une dureté suffisante pour pouvoir résister largement au passage même

des voitures. On calcule que le prix de cette armature en bois est de 1 franc par mètre carré, ce qui porte le prix du pavage en ciment à 11 francs le mètre carré, au lieu de 10 francs. »

Dans le prix de 11 francs le mètre carré, fixé par l'administration de la ville de Grenoble, on comprend tous les travaux relatifs aux trois couches qui constituent le pavage en ciment, y compris les matières premières, la stratification de sable qui se fait après, et l'humectage y afférent, avec le plancher en bois (1); on a compris aussi dans les 11 francs toutes les précautions pour protéger le pavage contre le soleil, la pluie et les autres agents physiques extérieurs.

Il est de règle que la couche supérieure de $0^{m},05$ d'épaisseur doit avoir une durée de 10 à 15 ans sans la moindre dépense d'entretien; on a constaté cette durée dans une rue pavée par l'illustre Vicat. Dans cette rue, la circulation pouvait être évaluée en moyenne, comme il suit, depuis 5 heures du matin jusqu'à 6 heures de l'après-midi :

8,000 piétons,
300 voitures à 1 cheval,
50 voitures à 2 chevaux ;

et de 6 heures à minuit :

2,000 piétons,
40 voitures à 1 cheval,
20 voitures à 2 chevaux.

On a observé que l'usure du pavé pouvait se calculer à raison de $0^{m},003$ ou $0^{m},004$ par an.

Il y a une autre rue à Grenoble avec un pavage en ciment, voici ce qu'y était la circulation :

8,000 piétons au minimum,
400 voitures à 1 cheval,
150 voitures à 2 chevaux,
10 voitures à 3 chevaux,
1 voiture à 4 chevaux.

Aux jours fériés, la circulation était d'environ :

13,000 piétons.

Dans la même rue, de 6 heures à minuit, on comptait encore :

2,000 piétons,
45 voitures à 1 cheval,
56 voitures à 2 chevaux,
2 voitures à 3 chevaux.

On a établi ces mesures au moyen de contrôleurs apostés dans la ville de Grenoble.

[L'auteur reproduit ici quelques détails techniques sur la courbure des routes en asphalte, qui lui ont été communiqués par l'ingénieur Thiervoz, ainsi qu'un croquis explicatif. Pour ces renseignements qui ne sont plus du domaine de la chimie, nous renvoyons à l'original, pages 26 à 28].

Le pavage des rues n'est plus à l'état d'essai; c'est un système qui a fait ses preuves répétées et qui a maintenant la sanction d'une vingtaine d'années d'expériences. Ce système tend à se généraliser non seulement en France, mais dans d'autres villes d'Europe et d'ailleurs.

Dans quelques localités, le pavage en ciment a rencontré des oppositions qui, jusqu'à un certain point, ont paru justifiées; mais il faut songer que, dans certains cas, les qua-

---

(1) Le premier essai de pavage de ce genre a été exécuté, sur une superficie de 700 mètres carrés, et dirigé par l'ingénieur Vicat, de Grenoble.

lités du ciment n'étaient pas bien choisies, et que le plus souvent l'insuccès dépendait de l'inexpérience des personnes qui entreprenaient le travail : ce travail donnait de mauvais résultats parce qu'il était mal exécuté.

[L'auteur recommande aux municipalités italiennes de s'adresser aux maisons les plus connues de Grenoble et d'ailleurs. Voir page 28 de son mémoire.]

L'utilité du ciment pour les voies de communication n'est pas limitée seulement aux voies planes; elle s'applique également aux saillies : pour cela, on a recours au système des gradins alternant avec des plans, disposition beaucoup moins fatigante que celle des pentes continues et généralement pratiquée pour réunir les diverses parties de la ville, quand il ne s'agit pas de chemins pour les voitures.

[L'auteur cite ici un chemin à gradins qui relie l'ancien quartier avec le reste de la ville. Voir le texte, p. 30].

Une autre application des ciments de Grenoble, que nous avons pu noter sur place ainsi que dans d'autres localités d'un département voisin, celui des Alpes-Maritimes, dans la Savoie et ailleurs, est celle relative à la construction des forts du Mûrier et de Saint-Eynard, du fort des Quatre-Seigneurs à Grenoble, du fort d'Acton et de celui du Mont-Perché à Chambéry, des forts de Verdun, de Besançon, de Nancy, de Toul, de Pontarlier, de Lunéville, de Montbéliard, de Clermont-Ferrand, de Dijon, de Dunkerque et de beaucoup d'autres; puis de ponts, dont quelques-uns à un seul arc, dans le Dauphiné, dans le Lyonnais, dans la Savoie, tous construits en ciment.

Le ciment est employé, en outre, à la fabrication de masses pierreuses artificielles qui servent à construire des édifices (1) comme des monolithes, assez résistants aux tremblements de terre. De telles masses peuvent supporter les pierres servant de bases aux machines.

On emploie encore le ciment pour la canalisation des eaux d'égout pour les colonnes urinaires, pour les conduites d'eau même avec une pression de 20 à 85 mètres (de 2 à 8 atmosphères), pour la construction des bains et des lavoirs publics, pour les citernes à vin et à tannage, et enfin pour faire des pieux à vigne qui remplacent ceux en bois; le ciment s'est bien comporté sous forme de tuyaux protecteurs des fils télégraphiques et téléphoniques, ainsi que sous forme de conduites souterraines recelant les transmissions de l'éclairage électrique et celles de la force motrice, ces dernières s'étendant à de très grandes distances.

L'art statuaire et la décoration emploient avec succès le ciment, parce qu'il résiste plus que le marbre aux agents atmosphériques. On voit déjà de ces essais dans diverses villes, mais dans aucune ville on ne réussit comme à Grenoble, qui peut se dire à juste titre : *la ville du ciment.*

[L'auteur cite ici dans une note élogieuse l'abattoir nouvellement construit à Grenoble par les soins de la municipalité. Voir page 30].

La laborieuse population de la capitale du Dauphiné fait tous ses efforts pour se maintenir dans la situation que, par la science et le travail, elle a su atteindre dans ce genre de fabrication comme dans quelques autres (2).

Dans les principales manufactures de cette ville, il y a des ingénieurs et des chimistes parmi lesquels se trouvent beaucoup d'élèves de l'école industrielle Vaucanson, théorique et pratique (3) ; on y fait de continuelles recherches sur les matières premières et

(1) On construit des palais et des églises qui sont tout en ciment, des fondations à la coupole.

(2) La teinture des peaux et la confection des gants, la fabrication du papier, la préparation des liqueurs et de certains fromages.

(3) L'école Vaucanson associe l'étude au travail manuel du bois, du fer, du ciment, des couleurs, des gants, du papier et de l'électro-technique.

L'auteur rappelle qu'en tête d'un livre qu'il a composé sur l'éducation, en 1877, il a inscrit cette devise : « Le trvail manuel et l'épargne introduits dans l'école seront des éléments de moralité et de puissance pour la nation. »

des essais de produits commerciaux; enfin dans les écoles élémentaires, le modelage des ouvrages en ciment fait partie de ces exercices de travail manuel auxquels on donne ensuite plus de développement dans les écoles professionnelles et à l'école supérieure des Beaux-Arts.

Le nom de Louis Vicat, l'inventeur de la théorie et de la fabrication du ciment artificiel, est populaire à Grenoble. L'image de l'homme bienfaisant qui a généreusement donné sa découverte au public se trouve au premier rang parmi celles des hommes célèbres dont on donne les biographies illustrées, comme prix, dans les écoles d'enfants, pour exciter chez ceux-ci de généreuses émulations.

La statue de cet honnête homme, à la physionomie sereine, se trouve dans la galerie du palais des Beaux-Arts de la ville qui a su honorer ses autres compatriotes, sans dédaigner d'élever un monument à Vaucanson, à Jouvin, comme elle en avait élevé à Condillac, à Randon, à Lesdiguières et à Bayard.

Quand, à Turin et dans d'autres villes de l'Italie, verrons-nous honorer d'une telle manière les créateurs de la richesse nationale, à côté des hommes politiques et des défenseurs de la patrie?

LA SOUDE A L'AMMONIAQUE ET LE PROCÉDÉ SOLVAY

Nous avons publié en 1888 une étude de M. Hasenclever (1), sur la situation comparative des usines qui fabriquent la soude par le procédé Leblanc et de celles qui emploient le procédé à l'ammoniaque; nous avons reproduit également un travail de M. Schreib (2), sur les réactions chimiques de ce dernier procédé. Depuis lors, diverses publications scientifiques ont donné quelques détails intéressants sur le procédé Solvay, à propos du 25e aniversaire de la fondation de la première usine, établie pour son exploitation, et nous les résumons pour nos lecteurs.

Le principe sur lequel est basée cette industrie : la réaction entre le bicarbonate d'ammoniaque et le sel marin, est connu depuis bien longtemps, sans qu'on sache du reste exactement, à qui on doit en attribuer la paternité (3). Mais de la réaction fondamentale à la réalisation pratique il y avait loin. L'étude de la question exigeait de la part de celui qui s'y livrait des connaissances aussi étendues en mécanique qu'en chimie. Au nombre des brevets qui ont été pris sur la matière, depuis celui de Dyar et Hemming en 1838, on peut juger des efforts qui ont été tentés pour arriver à la solution.

De tous ces essais, aucun ne réussit industriellement, malgré les intéressants travaux auxquels quelques-uns donnèrent lieu. Tout le monde connaît le beau mémoire publié par MM. Schlösing et Rolland en 1868, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, mémoire où ils exposaient en détail les méthodes et les nombreux appareils si ingénieux qu'ils avaient employés à leur usine de Puteaux, de 1855 à 1858. Ces savant sont eu le très grand mérite d'avoir dès cette époque indiqué et employé la continuité dans les opérations, principe qui devait être si fécond plus tard.

Il était réservé à M. E. Solvay de résoudre complètement la question. Il s'est passé ici ce qui se passe pour la plupart des procédés industriels. Ils demandent pour leur réalisation le concours de trois inventeurs : celui qui découvre le principe ou la réaction chimique, celui qui indique par quelles séries de transformations ou d'opérations ce principe ou cette réaction peuvent devenir pratiques, et enfin celui qui, surmontant toutes les difficultés d'exécution, fonde véritablement l'industrie. Telles sont, par

(1) *Moniteur scientifique*, janvier 1888, p. 21.
(2) *Idem*, décembre 1888, p. 1411.
(3) On cite quelquefois J. Thorn (1838) ou Vogel (1822) comme ayant découvert la réaction.

exemple, les phases par lesquelles est passée l'invention de la machine à vapeur depuis Héron d'Alexandrie, découvrant les propriétés dynamiques de la vapeur d'eau et Denis Papin, montrant le moyen d'utiliser ces propriétés, jusqu'à Watt construisant la machine à vapeur dans des conditions se rapprochant, du moins dans ce qu'elle a d'essentiel, de la perfection actuelle. L'industrie de la soude à l'ammoniaque a suivi des phases identiques et on peut dire que M. E. Solvay, est pour cette industrie ce que Watt fut pour la machine à vapeur. La comparaison peut même être encore poussée plus loin. Car, de même que Watt eut besoin, pour la réussite commerciale de son invention, de l'expérience de son associé Boulton, de même M. Ernest Solvay dut en grande partie son succès au concours intelligent, pratique et dévoué de son frère M. Alfred Solvay.

C'est en 1863, à Couillet, en Belgique, que MM. Solvay fondaient leur première usine. Ils furent immédiatement aux prises avec toutes les difficultés d'une installation sans précédent. Aussi les débuts furent-ils très laborieux et la somme d'énergie, de travail et de persévérance qu'il fallut dépenser ne trouva la compensation d'un succès industriel qu'au bout de plusieurs années. En 1868 on ne fabriquait encore à Couillet que 500 tonnes par an. Après la guerre, fut créée l'usine de Dombasle, près de Nancy, qui est devenue la plus grande soudière du monde. En 1874, MM. Brünner, Mond et Cº montèrent le procédé Solvay dans leur usine de Northwich, puis construisirent bientôt une seconde usine à Sandbach (1). La production atteignit dès lors 30,000 tonnes par an. Depuis cette époque les usines Solvay se sont multipliées. C'est ainsi que furent fondées successivement les usines de Wyhlen (duché de Bade), en 1880 ; de Bernbourg (Anhalt), en 1883 ; de Beresniki (Russie, Oural), en 1883 ; de Syracuse (Etats-Unis), en 1884 ; de Saaralbe (Alsace-Lorraine) et d'Ebensée (Autriche), en 1885. La production de toutes ses usines s'élève à 350,000 tonnes, c'est-à-dire à plus de la moitié de la consommation du globe, et on dit que ce n'est pas fini !

La Société Solvay et Cᵉ a été jusqu'à présent, on comprendra aisément pourquoi, très sobre de communications touchant ses procédés et ses appareils ; l'accès de ses usines est rigoureusement interdit et on en est réduit à la lecture de ses brevets pour juger ses méthodes de fabrication. Ces brevets sont fort nombreux et il est difficile d'y démêler les formes transitoires par lesquelles ont dû passer les appareils, et les appareils définitifs eux-mêmes. Sur un point cependant, il n'ont pas varié depuis 1872 et ce point est capital : il s'agit de l'appareil à carbonater la saumure ammoniacale. Le premier, M. Solvay a employé dans ce but un appareil vertical, sans dispositif mécanique, ni tuyaux, une sorte de tour ou de colonne d'un faible diamètre par rapport à la hauteur et où la pression favorable à l'absorption de l'acide carbonique est due à une hauteur du liquide à carbonater. C'est là, paraît-il, le point le plus important du procédé ; celui qui a décidé du succès.

Cet appareil trouvera certainement des applications dans d'autres branches de l'industrie chimique et la colonne Solvay deviendra en quelque sorte classique.

On voit ici un nouvel exemple de ce fait, qu'un progrès peut en engendrer une infinité d'autres et que ses conséquences sont souvent beaucoup plus nombreuses qu'on ne se le figurait tout d'abord. C'est ainsi que le procédé Solvay provoqua indirectement, par son extension rapide, de nombreux progrès dans la fabrication de la soude par le procédé Leblanc. Les anciens fabricants, menacés par leur jeune rival, qui produisait une soude plus pure et moins chère, durent sortir de la torpeur dans laquelle était plongée leur industrie depuis 75 ans. Ils se virent forcés, dans cette lutte pour l'existence, de perfectionner leurs méthodes et de tirer parti de tous leurs produits accessoires. L'acide chlorhydrique n'étant plus un résidu sans valeur a été condensé presque totalement ; la consommation du nitrate de soude est descendue de 13, à 2 pour 100. Puis on s'est mis à produire de premier jet de la soude cristallisée à 1 équivalent d'eau,

(1) Pour l'industrie de la soude en Angleterre, lire la conférence de M. Fletcher devant la *British Association* (*Moniteur scientifique*, 1888, p. 320).

très propre à la fabrication du bicarbonate. Ce « Krystall-Carbonat », comme le désignent les Anglais, se prête en effet très bien à l'absorption de l'acide carbonique. Enfin les fabricants de soude Leblanc peuvent maintenant régénérer le soufre des charrées par le procédé Chance ou par celui de Miller et Opl, à un taux qu'on prétend être rénumérateur. MM. Parnell et Simpson ont même fait une intéressante tentative pour unir le procédé Leblanc et le procédé à l'ammoniaque, en utilisant les charrées de soude au lieu de chaux pour la régénération de l'ammoniaque. Le sulfhydrate d'ammoniaque obtenu, serait dissous dans l'eau salée, puis envoyé dans une colonne Solvay. On récupérerait le soufre, à la sortie de la colonne, à l'état d'hydrogène sulfuré.

A ces progrès, les fabricants de soude à l'ammoniaque ont répondu en abaissant le taux de la perte en ammoniaque et même en produisant eux-mêmes l'ammoniaque qui leur est nécessaire par la distillation du charbon dans un système de gazogènes spéciaux inventés par M. Mond.

La lutte est maintenant portée sur le terrain du chlore. Pour les fabricants de soude Leblanc, la soude est devenue un sous-produit et ils se soutiennent par la vente des chlorures décolorants. Mais les fabriques Solvay ne sont pas restées inactives dans la question de l'utilisation du chlore du chlorure de sodium. On breveta d'abord la distillation des lessives de chlorhydrate d'ammoniaque par la magnésie ; le procédé ne fut pas employé en raison des difficultés que présentait la décomposition du chlorure de magnésium. Il aurait cependant beaucoup de chances de revenir à l'ordre du jour si les procédés Weldon-Péchiney (1) ou Schlösing (2) tiennent ce qu'on en annonce. M. Solvay s'est adressé directement au chlorure de calcium, résidu de la distillation à la chaux. L'usine de Dombasle vend, paraît-il, de l'acide chlorhydrique provenant de cette source. Les brevets de M. Solvay vont encore plus loin : si, pendant la calcination du chlorure de calcium avec de la silice, on fait passer dans la masse un courant d'air au lieu d'un courant de vapeur d'eau, on obtient du chlore au lieu de l'acide chlorhydrique. On arrive donc ainsi au chlore directement. De son côté, M. Mond (3) obtient aussi le chlore en faisant passer les vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'air sur un oxyde métallique. Cette méthode économise en quelque sorte la distillation.

On voit que la question du chlore a fait de grands pas dans les fabriques de soude à l'ammoniaque et il est probable qu'avant peu les fabricants de soude Leblanc ne seront plus les seuls à vendre les chlorures décolorants. Il serait prématuré de vouloir prédire quelle sera l'issue de cette lutte intéressante. Mais quels qu'en soient les résultats, elle aura toujours eu pour effet d'abaisser le prix des matières premières qui sont indispensables à la civilisation et par contre-coup d'augmenter la somme du bien-être commun.

C'est à MM. Solvay frères, à leurs 25 années de travail sans trêve, que l'on doit attribuer une bonne partie de ces féconds résultats. Ils viennent d'en recevoir un témoignage qui a dû être pour eux une bien douce récompense. Il y a quelques jours, les employés de toutes leurs usines, unis dans un même sentiment d'admiration et de reconnaissance, leur offraient une médaille à leur effigie avec ces mots : « *Aux créateurs du procédé Solvay, fondateurs de l'industrie de la soude à l'ammoniaque.* » C'est un hommage auquel s'associeront tous les amis du progrès.

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1888, p. 385 et 797.
(2) *Idem*, 1888, p. 623.
(3) *Idem*, 1887, p. 840 et 841.

NOUVEAU PROCÉDÉ DE FABRICATION DE LA SOUDE

Par M. W.-W. STAVELEY.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, décembre 1888.)

Dans son discours présidentiel adressé à la section de Glasgow de la « Society of chemical industry », M. le professeur Dewar a dit : « Nous ne devons pas nous borner à discuter des procédés de fabrication qui ont déjà obtenu un succès pratique. Un procédé industriel peut échouer momentanément pour différentes raisons qui ne diminuent en rien sa valeur. J'espère que nous ne manquerons jamais de reconnaître ce qui est nouveau, et que nous ne ferons pas preuve d'étroitesse de vues dans les jugements que nous porterons sur ce qui doit être admis ou exclu dans les pages de notre journal. »

Un autre membre distingué de notre Société a également cité les paroles du grand maître Faraday, qui dit : « Un travail qui n'a pas réussi doit aussi être apprécié qu'un travail couronné de succès. »

Encouragé par ces vues et par les observations des quelques autres membres de cette Société, auxquels j'avais soumis mon procédé, je me suis décidé à préparer un mémoire sur ce sujet, mémoire qui, j'espère, n'est pas dépourvu d'intérêt.

Pendant les dernières cinquante années, on tenta plusieurs fois de décomposer le sulfate de soude au moyen de la chaux délayée. En 1852, Clausen proposa d'employer la chaux pour décomposer une solution de sulfate de soude. M. David Hill rapporte (1) que dans les expériences qu'il avait faites avec ce procédé, il n'est jamais arrivé à obtenir, à l'état de soude caustique, plus de 1 pour 100 de la soude contenue dans le sulfate.

En 1865, A.-G. Hunter breveta une modification de ce procédé qui consistait à traiter les solutions sous pression. Ce traitement devait améliorer le rendement en soude caustique.

Suivant M. Hill, les expériences faites à la fabrique de produits chimiques de Jarrow démontrèrent qu'une pression de 40 livres effectuait la causticisation de 6 pour 100 de la soude contenue dans le sulfate. Par une pression de 200 livres exercée pendant plusieurs heures, 13 pour 100 de soude étaient causticisés.

En 1871, Tessié du Motay prit en France un brevet semblable à celui de Hunter.

Des expériences faites au laboratoire du docteur Lunge et rapportées par lui dans son traité bien connu, il résulte qu'à la pression atmosphérique, jusqu'à 28 pour 100 de sulfate de soude peuvent être décomposés, si le liquide est très étendu (1 partie de sulfate pour 100 parties d'eau). A la pression de 5 atmosphères et dans un liquide contenant 1 partie de sulfate pour 25 à 50 parties d'eau, 23 à 51 pour 100 de sulfate de soude peuvent être décomposés.

Ce fut cette assertion qui me décida à étudier l'action de la chaux sur le sulfate de soude, non pas dans le but de fabriquer de la soude par ce procédé, mais dans celui d'employer la solution diluée et impure de soude caustique ainsi obtenue à l'extraction des phénols contenus dans le goudron de houille. Si une solution de sulfate de soude contenant 6 à 7 pour 100 de soude caustique pouvait être obtenue, elle serait parfaitement propre à l'extraction des phénols. Comme cette solution, après avoir servi à l'extraction des phénols, pourrait être neutralisée par de l'acide sulfurique et fournir du sulfate de soude, la même solution de sulfate de soude pourrait être employée dans une opération continue.

Une tonne (1,016 kilogrammes) de sulfate de soude dissoute dans 25 tonnes d'eau, fournirait, si 25 pour 100 du sulfate sont décomposés, un peu plus de 2 cwts (101 kilogr. 6) de soude (Na^2O) ou une solution d'environ 5,000 gallons (22,715 litres)

(1) *Chemical News*, 4 avril 1873.

contenant 0.4 pour 100 de soude. Pour obtenir une solution contenant 6 pour 100 Na^2O, il faudrait évaporer 23 à 24 tonnes d'eau, ce qui ne pourrait certes pas être opéré dans un procédé industriel.

Au cours de mes expériences que j'avais entreprises dans le but d'augmenter la décomposition du sulfate de soude, l'idée m'est venue que la cause qui entravait la marche de la décomposition résidait dans ce que, au moment de la formation de l'hydrate sodique, il se produisait une réaction en sens inverse. Si un corps quelconque était en présence qui pourrait se coombiner à l'hydrate sodique au moment de sa formation, un meilleur résultat serait obtenu.

J'ai essayé plusieurs substances, mais, quoique j'aie réussi à obtenir une meilleure décomposition, les résultats n'ont pas été suffisamment bons. Tout autre a été le résultat que j'ai obtenu avec le crésol.

En agitant un mélange d'une solution de sulfate de soude et de chaux délayée et en ajoutant graduellement du crésol, le sulfate de soude se décompose presque complètement avec formation de crésylate de sodium et de sulfate de chaux. Sachant, d'après des expériences sur une grande échelle, que le crésylate de sodium pouvait facilement être décomposé par l'acide carbonique en carbonate de soude et crésol libre, j'ai breveté, après plusieurs expériences quantitatives, un procédé provisoire qui consiste dans ce qui suit :

Une solution de sulfate de soude ou de potasse est chauffée dans un vase muni d'un agitateur, et une solution de crésylate de calcium ou un mélange de crésol et de chaux délayée y est graduellement ajoutée. Il se produit du crésylate de sodium, qui reste en solution, et un précipité de sulfate de chaux. Le crésylate de soude, séparé par filtration du sulfate de chaux, est traité par les gaz des fours à chaux qui forment du carbonate de soude et mettent en liberté les crésols. Ceux-ci surnagent la solution de carbonate de soude en forme d'un liquide huileux.

La solution de carbonate de soude est évaporée et calcinée, et les crésols mis en liberté sont employés dans une nouvelle opération. Dans ma spécification, n° 17,657 (21 décembre 1887), j'ai décrit une modification de mon procédé qui permet de tirer les phénols du goudron de houille et d'autres huiles.

Jusque dans ces dernières années, la méthode presque universelle de production des phénols consistait à agiter les huiles, qui les contenaient, avec une solution étendue de soude caustique, à séparer les phénolates de sodium formés et à les traiter par de l'acide sulfurique qui formait du sulfate de sodium et mettait en liberté les phénols.

L'acide sulfurique et la soude se perdaient ainsi tous les deux à l'état de sulfate de soude dont la valeur commerciale était minime.

En mars 1880, M. Samuel Clift breveta l'emploi de l'acide carbonique pour la décomposition des phénolates de soude. M. Josiah Hardman breveta ultérieurement le même procédé basé sur l'emploi de l'acide carbonique résultant de la fabrication du sulfate d'ammoniaque avec l'eau ammoniacale des usines à gaz. La solution de carbonate de soude obtenue par ce procédé est séparée des phénols, causticisée et de nouveau employée pour l'extraction des phénols. Ce procédé est en opération dans au moins quatre grandes distilleries de goudron. MM. Bairds, de Gartsherrie, emploient un procédé analogue dans l'extraction des phénoloïdes des huiles obtenues par la condensation des gaz des hauts fourneaux.

Les gaz des hauts fourneaux, après refroidissement et extraction de l'ammoniaque et des substances goudronneuses qu'ils contiennent, sont composés pour la plupart d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'azote. MM. Bairds emploient ces gaz pour neutraliser la solution de phénolate de sodium. En sortant des appareils où s'effectue cette décomposition, les gaz contiennent principalement de l'oxyde de carbone et de l'azote, et étant plus riches en gaz combustible, ont une plus grande valeur que le mélange primitif.

Il est à remarquer que ces fabricants recouvrent non seulement l'ammoniaque et les substances goudronneuses contenues dans les gaz des hauts fourneaux, mais ils utilisent

encore presque entièrement les gaz après le traitement des phénolates de soude, pour le chauffage de différents appareils dans la fabrication du sulfate d'ammoniaque, la distillation des huiles, etc.

La méthode que j'ai proposée pour l'extraction des phénols du goudron de houille et d'autres huiles est la suivante :

Au lieu d'agiter les huiles avec une solution de soude caustique, je les agite avec un mélange d'une solution de sulfate de soude et de chaux délayée. Les phénolates de soude formés sont séparés par filtration du sulfate de chaux, neutralisés par de l'acide carbonique, et le carbonate de soude obtenu, séparé des phénols mis en liberté, est calciné et livré au commerce.

Le prix du carbonate de soude ainsi obtenu couvre les frais de toute l'opération. Ou, au lieu de neutraliser les phénolates par de l'acide carbonique, je les traite par l'acide sulfurique, et le sulfate de soude, qui en résulte, est employé pour une nouvelle extraction. Au lieu d'employer de l'acide sulfurique et du carbonate de soude, comme dans l'ancien procédé, j'emploie de l'acide sulfurique et de la chaux.

Ici je crois nécessaire de constater que, quoique cette partie de mon brevet ait été acceptée par la commission, un procédé semblable au mien a été breveté antérieurement par MM. West-Knight et Gall (21 avril 1887, nº 5824). Leur procédé est identique au mien en tant qu'ils emploient de la chaux et du sulfate de soude pour la production des phénolates de sodium, et se servent de l'acide sulfurique pour la décomposition des phénolates et la mise en liberté des phénols. Mais ils n'emploient pas l'acide carbonique pour la neutralisation des phénolates de sodium ainsi obtenus. Dans leur spécification provisoire, ils proposent un procédé peu pratique qui consiste à employer, pour l'extraction des phénols des huiles, un mélange d'une solution de carbonate de soude et de chaux délayée. Il est étrange que l'idée ne leur soit venue de causticiser d'abord la solution de carbonate de soude au moyen de la chaux et d'employer ensuite la solution claire pour l'extraction des phénols. Ils auraient pu éviter ainsi l'introduction, dans les huiles et les phénolates, du précipité de carbonate de chaux et la difficulté qu'on éprouverait ultérieurement à le séparer.

Quoi qu'il en soit, la priorité doit être accordée à MM. West-Kinght et Gall en ce qui concerne la production du phénolate de soude par l'action d'une solution de sulfate de soude et de la chaux délayée sur les huiles contenant ces phénols. Car, bien que dans le livre où je consigne mes expériences, se trouve une note écrite à une date antérieure à leur brevet, je n'ai pas mis à l'essai mon procédé avant l'automne de 1887.

Avant de décrire les détails pratiques de mon procédé, il me semble utile de donner à cette place une briève description des différents phénols qui se trouvent dans le goudron de houille et de commenter certains faits qui sont rapportés dans les ouvrages bien connus.

Les principaux phénols qui existent dans les huiles extraites de la houille sont les suivants :

Phénol, C^6H^5OH; point d'ébullition, 182º centigrades; point de fusion, 42º centigrades.

Crésol, C^7H^7OH, dont il existe trois isomères connus, à savoir :

Orthocrésol; point d'ébullition, 185º à 186º centigrades; point de fusion, 31º centigrades.

Paracrésol; point d'ébullition 198º centigrades; point de fusion, 36º centigrades.

Métacrésol; point d'ébullition, 195º à 200º centigrades; incristallisable.

Le crésol ordinaire ou acide crésylique extrait du goudron de houille est un mélange de ces trois isomères.

Schulze isola l'α-naphtol et le β-naphtol de l'huile verte provenant du goudron.

Watson Smith (1) trouva dans les phénols extraits des gaz des hauts fourneaux, une petite quantité de phénol, de métacrésol et de métaxylol. D'autres homologues supé-

(1) *The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1885, p. 738.

rieurs du phénol se trouvent dans le goudron de houille et les huiles des hauts fourneaux, mais jusqu'ici leur valeur commerciale est nulle. MM. Bairds, de Gartseherrie, fabriquent sur une grande échelle des phénoloïdes avec les huiles provenant de la condensation des gaz des hauts fourneaux. Ces phénoloïdes ont une densité de 1.030 à 60° Fahr. (15.5° centigrades) et contiennent de 1 à 2 pour 100 d'eau et de 1 à 2 pour 100 d'hydrocarbures huileux A la distillation, 90 pour 100 du liquide passent entre 240° et 250° centigrades.

M. le professeur Roscoe, actuellement Sir Henry Roscoe, dans son discours présidentiel adressé aux membres de notre Société en 1881, s'est exprimé ainsi, en parlant des produits déjà utilisés de la houille : « Quant au crésol, le dérivé méthylique du phénol, quoiqu'il se trouve en proportions quelquefois considérables dans différents goudrons de houille, il a jusqu'ici très peu occupé l'attention des chimistes industriels. Il existe d'autres homologues supérieurs, dont on n'a encore rien fait. »

Dans ses « Éléments de chimie », Miller dit : « Lorsque le phénol est agité avec une solution de potasse caustique d'une densité de 1.060, l'acide phénique se mêle facilement à la couche alcaline; mais par l'addition d'eau, une grande proportion de l'acide se sépare. »

Calvert constate aussi que le phénol se dissout dans la soude caustique, mais la quantité dissoute n'augmente pas en proportion avec la quantité de potasse caustique en présence. Il affirme aussi que les phénolates ne sont pas des composés définis, mais des mélanges de phénols et d'alcalis.

Dans son traité sur « le goudron de houille et l'ammoniaque », M. le docteur Lunge, en parlant de la fabrication des phénols bruts et basant ses observations sur les faits consignés dans la première édition d' « Allen's commercial organic analysis », émet l'avis qu'il ne faut pas trop diluer les phénolates de soude, si l'on veut que les phénols ne soient pas mis en liberté, et qu'un grand excès de la liqueur caustique peut reprécipiter les phénols.

Il n'en est pas ainsi. On peut ajouter autant qu'on veut d'eau ou d'alcali aux phénolates bruts, sans que les phénols soient mis en liberté.

Les phénates alcalins sont des composés définis et non, comme le prétend Clavert, des mélanges de phénols et d'alcalis.

M. Allen le fait ressortir clairement dans la deuxième édition de son « Analyse organique commerciale » où on lit : « Le sel potassique et le sel sodique sont aisément solubles dans l'eau, et leurs solutions ne se décomposent pas par l'addition d'eau. Le phénate de potassium C^6H^5OK, obtenu par l'échauffement du phénol avec du potassium ou de la potasse caustique, cristallise en minces aiguilles blanches solubles dans l'éther.

Le dictionnaire de Watt rapporte que le phénol peut être distillé sans s'altérer sur de la potasse caustique ou de la chaux vive. Miller fait aussi remarquer que le phénol peut être distillé sur de la potasse caustique sans se décomposer.

Mes expériences personnelles ont démontré que ces assertions sont erronées.

Une solution de phénylate ou de crésylate de potasse ou de soude pure peut être évaporée à siccité, et le sel anhydre reste inaltéré. En élevant la température au delà de l'échelle du thermomètre mercurique, le sel anhydre fond en un sirop parfaitement limpide, et ce n'est qu'à une température plus élevée encore qu'il commence à se décomposer avec séparation de carbone, dégagement d'hydrogène et d'autres gaz, et formation d'oxyacides. Mais, même à la chaleur du rouge sombre, une partie de phénol reste combinée avec les alcalis.

Les phénols se combinent à la potasse caustique, à la soude caustique ou à la chaux avec dégagement considérable de chaleur. Ils s'unissent aux alcalis toujours dans leurs proportions chimiques.

Le phénol manifeste une plus grande affinité pour la soude que le crésol, et déplace celui-ci de ses combinaisons avec la soude. Lorsqu'une dissolution de phénol dans de la benzine est agitée avec du crésylate de soude pur en solution aqueuse, le phénol se combine à la soude et le crésol mis en liberté se dissout dans la benzine.

J'ai mis à profit cette propriété dans la détermination de la causticité des solutions impures, là où les indicateurs usuels ne pouvaient pas être employés. Cet essai pouvant être utile dans bien des cas, j'en dirai ici quelques mots. Ma méthode consiste à agiter dans une burette du phénol dissous dans de la benzine avec un volume donné de la solution dont il s'agit de déterminer la causticité, à abandonner pendant quelque temps au repos et à lire sur la burette la diminution du volume de la solution benzénique ou l'augmentation du volume de la solution caustique, ce qui indique le volume du phénol qui s'est combiné avec l'alcali en présence dans la solution. La solution benzénique peut contenir de 10 à 50 pour 100 de phénol. Il n'est pas indispensable d'employer des phénols purs. L'acide phénique liquide de Clavert est suffisant. On titre la solution benzénique en en agitant un volume donné avec un volume donné d'une solution caustique de force connue. J'ai trouvé qu'une solution à 20 pour 100 de phénol donnait les meilleurs résultats.

Il est nécessaire d'employer la solution de phénol en telle quantité que le phénol soit toujours en excès. On s'en assure en ajoutant, après la première opération, une nouvelle portion de phénol et en agitant de nouveau. Si, après le repos, il ne se produit plus aucun changement dans les volumes de la solution benzénique et de la solution caustique, la quantité de phénol en présence est suffisante.

Lorsqu'on emploie l'acide phénique liquide de Clavert, on trouve qu'un gramme de soude Na^2O se combine avec 3 centimètres cubes de phénol, c'est-à-dire, 1 centimètre cube de la solution de phénol correspond à 0 gr. 3 environ de soude.

Je ne prétends pas que cet essai soit exact, je le propose seulement comme une méthode approximative qui est à la portée d'un simple ouvrier. Avec un peu d'expérience dans la lecture sur la burette, il donne des résultas exacts dans la limite de quelques dixièmes. J'ai trouvé que cet essai était surtout utile dans la détermination de l'alcali contenu dans des solutions de sulfite de soude partiellement causticisées.

Je reviens aux détails de mon procédé.

Les composés phénoloïdes du calcium (formés par l'union du phénol, du crésol ou autres homologues supérieurs à l'hydrate calcique), dénommés ultérieurement *phénolates de chaux*, sont traités par une solution de sulfate de soude ou de potasse. Comme produits de la réaction, nous avons un précipité de sulfate de chaux et une solution des composés phénoloïdes du potassium et du sodium (dénommés ultérieurement phénolates de potassium ou de sodium).

Les phénolates de sodium ou de potassium sont ensuite soumis en vase clos à l'action d'un courant de gaz des hauts fourneaux, jusqu'à ce que les solutions se décomposent avec formation de carbonate de soude ou de potasse et mise en liberté de phénoloïdes. Le contenu du vase, abandonné pendant un certain temps à lui-même, se sépare en deux couches : la couche supérieure contient principalement des composés phénoloïdes, tandis que la couche inférieure est composée par une solution de carbonate de soude ou de potasse.

Pour conduire l'opération sur une échelle industrielle, je procède comme il suit :

Onze cwts (560 kilos environ) de chaux fraîchement calcinés sont délayés de façon à former un lait de chaux d'un volume de 400 à 500 gallons (1800 à 2,000 litres).

On laisse refroidir le mélange et on y ajoute graduellement jusqu'à 430 gallons (1953 litres), ou deux tonnes (2,032 kilos) de phénoloïdes distillés ou une quantité correspondante de phénoloïdes bruts.

Les phénoloïdes appropriés à cette opération sont ceux qui distillent entre 190 et 250° centigrades.

On a ainsi une solution de 830 à 880 gallons (3770 à 3925 litres) de phénolates de calcium. Je ferai remarquer que, quand on mélange de la chaux délayée et des phénoloïdes suivant leurs équivalents chimiques, la chaux ne se combine pas intégralement aux phénoloïdes. La proportion de chaux qui n'entre pas en combinaison varie avec différentes espèces de chaux. Mais, comme la solution de phénolates de calcium contient une quantité de phénoloïdes à l'état libre équivalente à celle de la chaux non

combinée, la marche de l'opération n'est pas entravée, la chaux libre et les phénoloïdes libres prenant part à la réaction.

Les 830 à 880 gallons (3770 à 3925 litres) de phénolates de calcium sont graduellement ajoutés à 850 à 900 gallons (3860 à 4090 litres) d'une solution chaude de sulfate de soude contenant 95 pour 100 de sel et placée dans un bac muni d'un agitateur. La solution de phénolates de calcium y est versée pendant une ou deux heures, et pendant tout ce temps le contenu du bac est violemment agité.

Après avoir ajouté la totalité des phénolates de calcium, on continue d'agiter pendant une heure encore, en maintenant la température de 30 à 40° centigrades, depuis le commencement jusqu'à la fin de l'opération.

En supposant que 95 pour 100 du sulfate de soude employé se sont décomposés — et je ferai remarquer que MM. Gaskell, Deacon et C°, qui ont fait plusieurs expériences avec mon procédé, ont obtenu une décomposition de 96 pour 100 — le bac contient à la fin de la réaction 1680 à 1780 gallons de liquide qui renferme des phénolates de soude correspondant à 20 cwts (1016 kilos) de carbonate de soude pur et à 430 gallons (1953 litres) de phénoloïdes, 1,4 cwts (70 kilos) de sulfate de soude non décomposé et 25 cwts (1270 kilos) de sulfate de chaux, $CaSO^4$, ou 32,5 cwts (1680 kilos) $CaSO^4.2H^2O$.

En abandonnant au repos le contenu du bac, le sulfate de chaux insoluble se dépose tandis que les phénolates de sodium restent en solution. Si l'opération est conduite avec soin, on peut décanter de 70 à 75 pour 100 de la solution de phénolates. Le résidu est transvasé dans des appareils à filtrer pour être filtré.

Le sulfate de chaux qui reste sur les filtres est lavé avec 600 à 700 gallons d'eau chaude, et les eaux de lavage qui contiennent des phénolates de sodium sont employées pour dissoudre le sulfate de soude devant servir dans la prochaine opération. Le sulfate de chaux lavé peut être utilisé dans un procédé que je mentionnerai plus loin.

La solution de phénolates de soude est ensuite traitée dans des vases cylindriques par les gaz des fours à chaux jusqu'à ce qu'elle se décompose complètement en carbonate de soude et phénols. Les phénols sont amenés dans des bacs et peuvent servir de nouveau dans la première phase de l'opération.

La solution de carbonate de soude, qui contient encore 1 pour 100 en volume de phénoloïdes en solution et en suspension, est évaporée et le sel obtenu est calciné. Le résidu égale, comme aspect, le carbonate de soude raffiné. Dans ce traitement, les phénoloïdes contenus dans la solution de carbonate de soude, se perdent en partie, étant entraînés par la vapeur d'eau. Pour éviter cette perte, on ajoute au carbonate une petite quantité d'une solution d'hydrate sodique. Les phénoloïdes libres se convertissent ainsi en phénolates de sodium qui ne se décomposent pas à l'ébullition et restent dans la liqueur mère après la séparation du carbonate de soude.

La liqueur mère contenant du carbonate de soude, du sulfate de soude, des phénolates, en même temps que du chlorure de sodium et autres impuretés, est ajoutée dans le bac, où s'effectue la décomposition, peu de temps avant la fin de l'opération. Cela permet d'employer un excès de chaux et de phénoloïdes, et rend ainsi plus probable la complète décomposition du sulfate sodique. L'excès de chaux est transformé en carbonate de chaux, et l'excès de phénoloïdes en phénolates de sodium.

La présence de la chaux à l'état libre dans le bac à la fin de l'opération retarde la clarification du liquide et en rend difficile la filtration.

La solution de carbonate de soude, au lieu d'être évaporée, peut être convertie en bicarbonate de soude de la façon suivante :

On ajoute à la solution autant de sulfate sodique qu'elle en peut dissoudre à la température de 34° centigrades. On traite ensuite le mélange par les gaz des fours à chaux, en maintenant la température à 34° centigrades, jusqu'à ce que le bicarbonate sodique se précipite sous forme d'une poudre cristalline. La solution de carbonate de soude peut être bicarbonatée sans addition préalable de sulfate de soude. Mais dans ce cas une portion de la soude se précipite à l'état de sesqui-carbonate, qui est plus difficile à traiter que le bicarbonate.

Lorsque le bicarbonate de soude cesse de se déposer, on arrête le passage des gaz, on retire les cristaux de bicarbonate de soude, on les laisse dégoutter, on lave avec une petite quantité d'eau et on calcine dans un four clos afin de recouvrer l'acide carbonique qui se dégage pendant la calcination. Ou, si l'acide carbonique obtenu ne couvre pas les frais de la calcination en four clos, le bicarbonate de soude peut être calciné dans des fours ordinaires.

La liqueur mère qui reste dans le bac après la séparation du bicarbonate de soude, fournit une petite quantité de phénoloïdes qui peuvent être séparés par décantation ou laissés dans la liqueur mère. Dans le dernier cas, on concentre celle-ci en vase clos, et la portion distillée contenant une petite quantité de phénoloïdes est employée pour délayer la chaux. Si la quantité de phénoloïdes n'est pas suffisamment grande, les solutions peuvent être concentrées en vases ouverts.

La liqueur mère concentrée, contenant du carbonate de soude et du sulfate de soude est ajoutée à la solution de carbonate de soude sur le point d'être bicarbonatée, ou à la solution de phénolates de sodium avant qu'elle soit soumise à l'action des gaz des fours à chaux.

En supposant que la transformation du sulfate de soude en phénolates de soude n'est pas complète, on n'aurait qu'à cristalliser périodiquement le sulfate de soude de la liqueur mère contenue dans le bicarbonateur et à l'employer dans une nouvelle opération.

Quand on emploie mon procédé pour la production du carbonate de potasse, les quantités à employer sont les suivantes :

On dissout 29.5 cwts (1498 kilos) de sulfate de potasse à 90 pour 100 dans 1400 gallons (6,356 litres) d'eau et on chauffe la solution à 80 ou à 90°. On y ajoute ensuite, lentement et en agitant constamment, une solution de phénolates de calcium préparés en mélangeant 350 gallons (1589 litres) de lait de chaux avec 380 gallons de phénoloïdes distillés. L'opération est conduite dans le reste comme il a été décrit plus haut.

Comme résultat, on a dans le bac où s'effectue la décomposition, 2,100 gallons (9534 litres) de liquide contenant (en supposant une décomposition de 95 pour 100 :

Phénolate de potasse =

20 cwts (1016 kilos) de sulfate de potasse et 350 gallons (1589 litres) de phénoloïdes ;

1.3 cwts (65 kilos) de sulfate de potasse décomposé ;

19.7 cwts (1007 kilos) de sulfate de chaux $CaSO^4$,

ou 24.9 cwts (1265 kilos) $CaSO^4,2H^2O$ et d'autres impuretés provenant du sulfate de potasse employé.

On filtre le liquide et on lave le sulfate de chaux. La solution de phénolates de potassium est carbonatée, jusqu'à ce qu'il y ait léger excès d'acide carbonique, et abandonnée au repos. Les corps phénoloïdes étant décantés, la solution de carbonate de potasse est évaporée et calcinée de la même façon que le carbonate de soude.

Il n'est pas nécessaire, dans la première partie de l'opération, de préparer la solution de phénolates de calcium, avant de l'ajouter à la solution de sulfate de soude ou de potasse. Le lait de chaux peut être ajouté à la solution de sulfate et les phénoloïdes peuvent y être versés ultérieurement. Quand on opère sur une grande échelle, cette méthode est probablement la meilleure ; on peut encore ajouter à la solution de sulfate de soude les phénoloïdes et le lait de chaux simultanément, en deux filets séparés.

A la place des phénoloïdes, on peut employer des huiles qui contiennent des phénoloïdes ; dans ce cas, la quantité d'huile à employer est calculée d'après la quantité de phénoloïdes qu'elle contient.

Lorsqu'on emploie des huiles de cette sorte, la portion non attaquée forme, après la décomposition, une couche huileuse qui surnage la couche de phénolate de sodium.

Le sulfate de chaux se dépose au fond du bac. Il y a pourtant une difficulté qui s'oppose à l'emploi des huiles : une partie du sulfate de chaux précipité reste mélangée à l'huile et au phénolatate de sodium. Pour cette raison, je propose de n'employer les huiles que partiellement afin de suppléer à la perte de phénoloïdes qui se produit dans l'opération. En les employant ainsi, le coût des phénoloïdes nécessaires pour la fabrication est de 60 à 70 pour 100 inférieur à leur prix commercial.

Ayant décrit les détails de mon procédé, je voudrais maintenant examiner quelle est l'économie de la fabrication, par exemple, de 120 tonnes de carbonate de soude par semaine.

En traitant dans les bacs décomposeurs une charge de 5 tonnes toutes les 24 heures, les proportions des matières premières qui entrent dans chaque charge seraient les suivantes :

2,200 gallons de crésols distillés.
2,200 — de lait de chaux tamisé;
4,500 — d'une solution contenant environ 75 tonnes de sulfate de soude à 95 pour 100.

Ces solutions sont traitées dans deux bacs de 12 pieds de diamètre et de 9 ou 10 pieds de profondeur, chaque bac recevant la moitié de la charge. Les opérations sont conduites de la façon suivante :

Lorsque la décomposition est terminée dans un bac, on décante les phénolates de sodium et, sur le sulfate de chaux précipité contenant une certaine quantité de phénolates de sodium, on verse une nouvelle charge de sulfate de soude. On agite le mélange pendant un certain temps, on laisse rasseoir, on décante la solution claire de sulfate de potasse en même temps que le phénolate de soude dont elle s'est emparée, et on l'amène dans un autre bac où elle est traitée par une charge fraîche de phénolates de calcium.

Le sulfate de chaux est versé sur des filtres et lavé comme il a été décrit plus haut. Chaque lot de sulfate de chaux peut être traité par une fois et demie son volume de la solution de sulfate de soude et deux fois environ son volume d'eau chaude.

Les autres opérations sont les mêmes que celles décrites plus haut.

Les appareils nécessaires pour l'opération sont les suivants :

Bacs à phénoloïdes, de 15,000 à 20,000 gallons (67,000 à 90,000 litres) de capacité. De vieilles chaudières peuvent être employées à cet effet.

Deux vases à lait de chaux, de 3,000 gallons (13,500 litres) de capacité, munis d'agitateurs et de tamis.

Deux vases à phénolates de calcium, de 2,500 gallons de capacité.

Trois bacs décomposeurs munis d'agitateurs.

Six carbonateurs, chacun de 7 pieds de diamètre et de 20 pieds de profondeur.

Filtres munis d'aspirateurs ou deux presses-filtres de Johnson, dont chacune est capable de filtrer et de laver environ 30 tonnes de sulfate de chaux par 24 heures.

Vases pour évaporer 25,000 gallons de liquide par 24 heures.

Fours pouvant calciner 20 tonnes de carbonate par 24 heures.

Deux pompes à air pouvant fournir chacune 40,000 à 50,000 pieds cubes de gaz par heure.

Il faudrait encore avoir, en outre, des machines à vapeur et des pompes pour transvaser les différentes solutions.

Je ne tenterai pas de vous donner une estimation du coût d'une usine pour fabriquer de la soude d'après mon procédé. Des gens compétents le feront mieux que moi.

La question la plus importante dans mon procédé est la perte des phénoloïdes. Cette perte peut avoir lieu des deux façons suivantes :

1° Par la solubilité des phénoloïdes dans la solution de carbonate de soude. Par l'ébullition des solutions, une partie des phénoloïdes qu'elles contiennent est entraînée par la vapeur d'eau. Pour éviter cette perte, j'ajoute, comme je l'ai mentionné plus

haut, une quantité de soude caustique suffisant pour fixer, avant l'évaporation, les phénoloïdes en présence.

Les phénoloïdes libres sont ainsi convertis en phénolates de sodium qui restent dans la liqueur mère et sont recouvrés ultérieurement. De cette façon, la perte due à cette source se borne à la petite quantité de phénolate de sodium retenue par le carbonate. Ou on peut évaporer la solution de carbonate de soude dans des appareils construits d'après le système d'évaporation multiple, en utilisant la chaleur perdue et en employant la portion distillée pour délayer la chaux et dissoudre le sulfate de soude. Les phénoloïdes contenus dans la portion distillée seraient ainsi recouvrés.

2° La seconde source de perte, et la plus importante, est celle qui est due à la rétention du phénolate de soude par le sulfate de chaux précipité. Mais cette perte est considérablement réduite, en lavant, comme il a été dit plus haut, le sulfate de chaux par une fois et demie son volume d'une solution de sulfate de soude, et deux fois son volume d'eau.

J'admets que dans mon procédé, pour chaque tonne de carbonate de soude produite, il y a une perte de 20 gallons de phénoloïdes, quoique, je crois, cette perte puisse être réduite à 10 gallons.

Les phénoloïdes fabriqués par MM. Bairds, de Gartscherrie, peuvent être livrés au prix de 8 deniers (0 fr. 83 environ) par gallon (4 lit. 54), et cette maison à elle seule peut fournir un demi-million de gallons par an. Mais j'ai dit plus haut que l'emploi des huiles brutes contenant des phénoloïdes peut couvrir les pertes qui se produisent pendant l'opération. De cette façon, les phénoloïdes ne coûteraient plus de 4 deniers (0 fr. 42) par gallon; mettons 5 deniers (0 fr. 53).

Comparons maintenant, au point de vue des frais de production de la soude, mon procédé à celui de Leblanc, en laissant de côté le coût du sulfate, qui est le même dans les deux procédés.

Dans le procédé de Leblanc, on emploie par tonne de carbonate produit :

Deux tonnes de houille au prix de 4 shill. 6 den. =	9 sh. 0 d. (11 fr. 25).
Pierre à chaux..........................	4 sh. 6 d. (5 fr. 60).

Dans mon procédé, il faut employer :

11 cwts (555 kilos) de chaux..................	6 sh. 0 d. (7 fr. 50).
20 gallons (90 litres).........................	8 sh. 4 d. (10 fr. 42).

Dans le procédé de Leblanc, les deux tonnes de houille employées ou la chaleur perdue qu'elles produisent, servent à évaporer la solution de carbonate de soude après la lixiviation. Dans le mien, il faut évaporer cinq à six tonnes d'eau. Mais il y a tout lieu de croire que, dans la fabrication sur une grande échelle, mon procédé fournirait 10 pour 100 de carbonate en plus en comparaison avec le procédé de Leblanc, ce qui compenserait le surplus de dépenses qu'il nécessite.

Le coût de la calcination est le même dans les deux procédés. Donc, la comparaison doit porter sur les frais de décomposition, de lixiviation subséquente et de carbonation partielle, dans le procédé Leblanc, et sur les frais de décomposition, de filtration et de carbonation, dans le nouveau procédé.

N'ayant aucune expérience dans la fabrication des alcalis, je ne puis pas énoncer mon opinion sur ces points.

L'ancien procédé offre cet avantage qu'il permet de recouvrer le soufre des produits résiduels. Dans mon procédé, le soufre est perdu; mais au moins, le sulfate de chaux n'est pas un produit délétère, comme le sulfure de calcium, et ne nécessite pas de dépenses spéciales pour être transporté hors de l'usine. Il pourrait même trouver un débouché, s'il était séché et transformé dans une poudre désinfectante. Dans ce cas, le précipité de sulfate de chaux ne devrait être lavé qu'une seule fois à la solution de sulfate de soude.

S'il fallait avoir une poudre plus riche en phénoloïdes, on n'aurait qu'à retirer le sulfate de chaux tel qu'il se précipite dans les bacs décomposeurs.

Le sulfate de chaux pourrait encore être utilisé d'une autre façon, si l'on mettait à profit la réaction bien connue qui a lieu entre le carbonate de magnésie et le sulfate de chaux :



$$MgCO^3 + CaSO^4 = MgSO^4 + CaCO^3.$$

A la place de la chaux, je propose d'employer dans mon procédé la dolomite calcinée. Dans ce cas, le précipité serait composé d'hydrate de magnésie et de sulfate de chaux. On mettrait ce précipité en suspension dans l'eau et on la soumettrait à l'action de l'acide carbonique. Il se formerait du sulfate de magnésie et du carbonate de chaux.

La solution de sulfate de magnésie ainsi obtenue pourrait être mélangée avec une solution de chlorure de sodium et fournirait du sulfate de soude et du chlorure de magnésium.

Le sulfate de soude pourrait être employé dans mon procédé, et le chlorure de magnésium fournirait la matière première dans la fabrication du chlore par le procédé de Weldon-Pechiney. La magnésie résultant de cette dernière opération serait mélangée avec le précipité de sulfate de chaux obtenu dans mon procédé, et de cette façon, on pourrait continuer l'opération avec de la chaux et du sulfate de soude, en n'employant la dolomite que pour suppléer à la perte mécanique de magnésie.

Le procédé de fabrication de la soude au phénol est spécialement approprié à l'utilisation des solutions résiduelles contenant du sulfate de soude ou du sulfite de soude. Avec le sulfite de soude, la réaction s'effectue beaucoup plus facilement qu'avec le sulfate de soude. Je crois intéressant de mentionner ici une méthode que je propose pour utiliser le sulfate de soude contenu dans les liqueurs résiduelles des fabriques de cuivre.

Ces liqueurs contiennent, pour la plupart, du chlorure ferreux, du chlorure de sodium et du sulfate de soude. Que je sache, aucune des méthodes proposées pour les utiliser n'a été rémunératrice.

En 1886, M. E.-K. Muspratt, en parlant dans son discours présidentiel de ces liqueurs, s'est exprimé ainsi : « Malheureusement, tous les sels employés dans l'opération de calcination, dont la quantité s'élève à 20,000 tonnes par an, sont actuellement perdus, étant versés dans les liquides résiduels. On a cherché à évaporer les liquides pour obtenir du sulfate de soude, mais le coût élevé du combustible a rendu cette opération très peu avantageuse. »

M. C.-J. Ellis, dans un mémoire lu en 1884 devant la section de Glasgow, a assigné la composition suivante aux liquides résiduels qui s'obtiennent dans les plus grandes fabriques.

1 gallon de liquide d'une densité de 1.2050 contient :

	Livres.
Sulfate de soude	3.75
Chlorure de sodium	0.99
Chlorure ferreux	0.74
Eau	7.00

M. Ellis a proposé d'évaporer partiellement ces liquides et d'obtenir ensuite du sulfate de chaux au moyen d'une réfrigération artificielle.

MM. Wigg et Steele (brevet anglais nº 137222, 1884) proposent de traiter les liquides résiduels par une quantité équivalente de chlorure de calcium résultant de la fabrication du chlore par le procédé Weldon. Il se forme, dans ce cas, un précipité volumineux de sulfate de chaux. La masse est filtrée, lavée et forme ainsi du « pearl hardening », ou elle est chauffée à une chaleur douce de façon à former du stuc.

La portion filtrée claire est traitée par un lait de chaux pour précipiter le fer à l'état d'hydrate ferreux. Le précipité vert foncé, qui se forme facilement, est oxydé ultérieurement par l'action de l'air ou du chlore, lavé sur la presse-filtre et calciné de façon à

obtenir différentes nuances. Cette méthode n'utilise ni le sulfate de soude, ni le chlorure de sodium contenus dans la solution.

Mawdsley et Macfarlave emploient une solution de sulfure de calcium préparée par la lixiviation des produits résiduels (partiellement oxydés) de la fabrication des alcalis. Cette solution est ajoutée aux liquides résiduels des fabriques de cuivre, et détermine la formation de sulfure ferreux et d'une petite quantité de soufre à l'état libre. Le précipité est calciné dans un four afin de récupérer le soufre à l'état d'anhydride sulfureux.

M. Wigg (brevet anglais n° 5620, 1885) traite les liquides résiduels avec du sulfure d'ammonium, jusqu'à ce que la totalité de fer soit précipitée. Le précipité est ensuite lavé, séché et calciné dans un four à pyrites ordinaire. Le peroxyde de fer résultant de la calcination peut être employé comme pigment. La portion filtrée, contenant du sulfate de soude et des sels ammoniques, est amenée dans un appareil servant à préparer du carbonate de soude. Le sulfure d'ammonium employé dans l'opération est préparé en décomposant par un acide le sulfure de calcium et en faisant passer le gaz obtenu dans une liqueur ammoniacale.

Le sulfure ferreux qui s'obtient dans ce procédé est d'un traitement très difficile.

Je propose de traiter les liqueurs résiduelles comme il suit :

Le fer est précipité à l'état de sulfite ferreux au moyen d'une solution de sulfite de soude obtenue dans une opération subséquente : le sulfite de soude présente cet inconvénient qu'il en faut deux fois la quantité théorique pour précipiter le fer. Pour surmonter cette difficulté, je causticise la solution de sulfite de soude dans la limite de 10 à 20 pour 100. De cette façon, 20 à 25 pour 100 de fer sont précipités par la quantité théorique de sulfite de soude. Le précipité de sulfite ferreux et d'hydrate ferreux est filtré, séché et calciné pour être employé comme pigment.

La portion filtrée, contenant du sulfate de soude et du chlorure de sodium, est évaporée et laisse déposer le sulfate sodique. La liqueur mère qui en résulte fournit du chlorure de sodium. La dernière liqueur mère est ajoutée à la prochaine charge de liqueurs résiduelles.

Les cristaux de sulfate de soude, sans être soumis à un traitement ultérieur, sont dissous dans l'eau et transformés en phénolates de sodium au moyen de la chaux et des phénoloïdes. Une partie du phénolate de soude est convertie en sulfite de soude qui sert à précipiter le fer des liqueurs résiduelles, et le reste est transformé en carbonate de soude au moyen de l'acide carbonique.

Les crésols mis en liberté dans les deux cas sont employés de nouveau pour transformer le sulfate de soude en phénolates.

Un échantillon, que j'ai récemment analysé, de liqueurs résiduelles provenant d'une fabrique de cuivre, contenait par gallon de 11.8 livres :

	Livres.
Chlorure ferreux	0.65
Chlorure de sodium	0.62
Sulfate de soude	1.25

4,000 gallons de ces liqueurs contiendraient donc :

	Livres.
$Fe Cl^2$	2,600
Na Cl	2,480
$Na SO^4$	5,000

Ces 4,000 gallons sont traités par 1,000 gallons environ d'une solution contenant 2,600 livres de sulfite de soude, dont 10 à 20 pour 100 ont été causticisés. Le sulfite ferreux formé est filtré, lavé, desséché et calciné, et les acides sulfurique et sulfureux mis en liberté sont récupérés.

La portion filtrée (5,000 gallons environ) contenant 5,000 livres Na^2SO^4 et 4,876 livres NaCl, est évaporée et refroidie, pour faciliter la cristallisation du sulfate de soude, et de la liqueur mère qui en résulte, on retire, par l'évaporation, du chlorure de sodium.

Le sulfate sodique est redissous dans environ 1,300 à 1,400 gallons d'eau. La solution est traitée par 650 gallons de phénoloïdes et 700 gallons de chaux délayée préparés avec une tonne environ de chaux vive.

La solution de phénolate de soude obtenue est décomposée comme il a été dit plus haut : les trois cinquièmes de la solution sont convertis en sulfite de soude, et les deux autres cinquièmes en carbonate de soude.

Je crois que la perte de phénoloïdes qui se produit dans le traitement de 4,000 gallons de liqueurs résiduelles ne dépasse pas 30 gallons. La quantité de chaux à employer est de 25 cwts (1,260 kilogs). Les produits ainsi obtenus seraient :

Oxyde rouge de fer	14 à 15 cwts (711 à 762 kilos).
Carbonate de soude	11 à 12 cwts (559 à 609 kilos).
Sel marin	2 tonnes (2032 kilos).

Vous pouvez mieux juger que moi, si la valeur de ces produits peut couvrir les frais de manipulation.

Quelques mots encore pour terminer. Si je connaissais suffisamment le procédé proposé par Carey, Gaskell et Hunter, avec lequel le mien offre beaucoup d'analogie, j'établirais une comparaison entre les deux. Mon procédé se distingue surtout par la simplicité des opérations et des appareils. Je conviens que son application n'est pas sans difficultés. Mais je suis persuadé qu'il saurait tenir tête à tous les autres procédés de fabrication de la soude, basés sur l'emploi de l'ammoniaque.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 12 *décembre* 1888.

La séance est ouverte à 5 heures 3/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Binder, Robert Bourcart, Eugène Dollfus, Durand, Ehrmann, Fehr, Galland, Grossheintz, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Jules Meyer, Schæffer, Stricker, Wild, Nœlting; total : seize membres.

M. Binder lit un travail très étendu de M. Georges Wyss, résumant les travaux de Lebel, Van t'Hoff, Wislicenus, V. Meyer et autres sur « l'isomérie géométrique. » — Ce mémoire est soumis à l'examen de M. Nœlting.

M. Nœlting présente de la part de M. Camille Schœn une note sur la fixation des couleurs basiques au moyen de l'acide tungstique. — M. G. Galland est chargé d'examiner ce travail et de présenter un rapport à la prochaine séance.

M. Nœlting fait part au comité que la première partie du livre de M. Otto-N. Witt sur la « Technologie des fibres textiles » est maintenant en librairie. L'auteur avait déjà fait hommage au comité de son livre, il y a quelques mois, avant la mise en vente. Cet ouvrage traitera dans des livraisons successives les fibres textiles, leur blanchiment, les drogues employées, en tenant compte particulièrement des méthodes d'analyses pratiques; enfin la teinture et l'impression. La premiere partie, qui est achevée maintenant, comprend une esquisse historique très intéressante de la teinture et de l'impression chez tous les peuples depuis les temps les plus reculés, pleine de renseignements inédits provenant en partie des études spéciales de l'auteur. Vient ensuite une étude détaillée des fibres textiles au point de vue historique et chimique. Le chapitre relatif aux soies sauvages, dont la consommation augmente de plus en plus, est particulièrement important et contient beaucoup de données nouvelles.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 21 janvier. — M. Berthelot, en présentant à l'Académie la 4e livraison de la *Collection des Alchimistes grecs*, qu'il vient de publier (1), s'exprime comme il suit :

« Cette livraison renferme les tables analytiques et les index alphabétiques de l'intro duction, du texte grec et de la traduction, tables et index qui constituent le complément nécessaire de cette grande publication : elle comprend environ 1300 pages de texte in-4°, avec variantes, figures, notes et commentaire perpétuel. Ce sont les preuves à l'appui des découvertes que j'ai exposées sur les connaissances pratiques et sur les théories philosophiques des alchimistes, dans mes recherches sur *les origines de l'Alchimie;* j'ai réussi par là à faire entrer dans l'histoire positive cette science singulière, réputée purement chimérique et citée jusqu'ici comme la preuve des aberrations de l'esprit humain. »

— Sur un point de la question des plates élastiques homogènes. Note de M. H. Résal.

— Sur les hématozoaires observés par M. Laveran dans le sang des paludiques. Note de M. Bouchard.

« Une note récente de M. Laveran, que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, me conduit à signaler l'importance d'une découverte qui remonte à dix années et qui, contestée pendant longtemps, me paraît aujourd'hui inattaquable. L'importance de cette découverte ne résulte pas seulement de l'influence désastreuse exercée par la fièvre intermittente à toutes les époques de l'histoire de l'humanité. Si M. Laveran a démontré, le premier, que cette maladie est parasitaire, il a, en faisant cette découverte, donné le premier exemple, chez l'homme, d'un parasitisme animal où l'agent pathogène semble être placé sur l'échelon le plus inférieur de la vie animale. Si la plupart des maladies infectieuses de l'homme et des animaux relèvent du microbisme végétal, la plus importante des maladies infectieuses de l'homme dépend du microbisme animal. J'ajoute que le parasite observé par M. Laveran en Algérie a été retrouvé en France, en Corse, en Italie, en Russie, à Madagascar, au Tonkin, en Amérique, et qu'il est le même que l'organisme signalé plus récemment par MM. Marchiafava et Celli dans le sang des paludiques. »

— Sur les termes élémentaires dans les coordonnées d'une planète. Note de M. Hugo Gylden. (Extrait d'une lettre adressée à H. Hermite.)

— Sur le mode de répartition de la vapeur d'eau dans l'atmosphère. Note de M. A. Crova.

— Note sur la nouvelle méridienne de France; rédigée par le Service géographique de l'armée, et transmise par M. le Ministre de la guerre.

« La section de géodésie du service géographique de l'armée a terminé en 1888 la mesure des angles de la nouvelle méridienne de France, qui avait été commencée il y a dix-huit ans, sur l'initiative du bureau des longitudes et sous la direction du général Perrier.

« Le service géographique, désireux de continuer les traditions passées et appréciant hautement le bienveillant appui que l'Académie a toujours accordé à ses travaux, a cru de son devoir de l'informer de ce fait et de lui adresser un compte rendu sommaire des principaux résultats de cette longue opération.

« Entreprise en 1870, pour rendre à la méridienne de France une précision scientifique qui lui manquait, la revision de la triangulation a été conduite du Sud au Nord

(1) En collaboration avec M. Ch.-Em. Ruelle, in-4°, chez Steinheil, rue Casimir-Delavigne, 2, Paris.

en partant de la base de Perpignan, mesurée par Delambre. Depuis les Pyrénées jusqu'au parallèle de Bourges, les opérations furent exécutées par Perrier et par le lieutenant-colonel Bassot. Ce dernier continua ensuite l'enchaînement vers le Nord avec le concours du commandant Defforges, et il a pu, cette année, couronner cette œuvre en faisant lui-même la station la plus septentrionale, celle de Rosendaël-lès-Dunkerque. »

A la suite de l'exposé des principaux résultats obtenus, ce rapport se termine ainsi :

« De tout ce qui précède, on semble devoir conclure :

« 1° La méridienne de Delambre et Méchain, œuvre d'une perfection achevée pour l'époque où elle fut mesurée, ne saurait désormais ni servir de base à la triangulation française, ni être utilisée dans les recherches relatives à la forme de la Terre.

« 2° La nouvelle méridienne paraît offrir, pour ce double but, toutes les garanties de précision suffisantes.

« 3° La nouvelle méridienne a porté l'ordre et l'harmonie dans les quatre cinquièmes du réseau français, mais elle n'a pu faire disparaître les discordances de la région sud-ouest. Une nouvelle mesure de la portion occidentale du plus important des parallèles, du parallèle moyen, s'impose donc tout d'abord dans le but de rechercher et de découvrir les points précis où le désaccord subsiste. »

— Observations relatives à une note récente de M. Vaschy, « Sur la propagation du courant dans une ligne télégraphique », par M. L. Weiller.

— M. P. Ribard soumet au jugement de l'Académie une « Etude sur la vapeur en mouvement ».

— M. F. Schaffner adresse un mémoire sur un appareil destiné à éviter les rencontres des trains de chemins de fer.

— Observation de l'éclipse partielle de lune du 16 janvier 1889, faite à l'observatoire de Lyon. Note de M. G. Le Cadet, présentée par M. Wolf.

— Observation de l'éclipse partielle de lune du 16 janvier 1889, faite à l'équatoriale ouest du jardin de l'Observatoire de Paris. Note de MM. G. Eginites et Maturana, présentée par M. Lœwy.

— Sur des intégrales multiples relatives à trois variables complexes. Note de M. Emile Picard, présentée par M. Hermite.

— Formes principales sur les surfaces de Riemann. Note de M. Félix Klein, présentée par M. Hermite.

— Vérification expérimentale de la méthode de Charles Soret, pour la mesure des indices de réfraction des cristaux à deux axes. Note de M. Louis Perrot, présentée par M. A. Cornu.

— Sur la conductibilité électrique des sels fondus. Note de M. Lucien Poincaré, présentée par M. Lippmann.

— Dilatation et compression de l'air atmosphérique. Note de M. Ch. Antoine.

— Sur le sucre interverti. Note de MM. Jungfleisch et L. Grimbert.

« Nous avons fait remarquer antérieurement (*Comptes rendus*, t. CVII, p. 390) que le pouvoir rotatoire de la lévulose pure, observé directement, diffère beaucoup de celui que l'on tire de l'observation, dans des circonstances correspondantes, du sucre interverti considéré comme un mélange à poids égaux de glucose et de lévulose. Les données des auteurs sur le pouvoir rotatoire du sucre interverti variant considérablement, de — 38° à — 44°,2 pour le coefficient d'inversion, par exemple, il est nécessaire de préciser les faits.

« Les chiffres fournis sur ce sujet en 1849, par Clerget (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 175), ont été confirmés par M. Tuchschmid (*Journal für prakt. Chemie*, t. II, p. 235 ; 1870). Employant la formule de ce dernier chimiste, $\alpha_D = -(27°,9 - 0°,32t)$, formule applicable à une liqueur contenant 17 gr. 21 de sucre interverti ($2C^{12}H^{12}O^{12}$) par 100 centimètres cubes, combinant avec elle celle de M. Tollens relative à la glucose ordinaire, et admettant que le sucre interverti contient

molécules égales de glucose et de lévulose, on calcule aisément le pouvoir rotatoire de la lévulose dans le sucre interverti. Il suffit de rapprocher quelques chiffres ainsi obtenus de ceux auxquels conduit, dans les mêmes conditions, notre formule relative à la lévulose pure, pour mettre en évidence l'écart qui les sépare :

Température	0°	5°	10°	14°	20°
α^D lévulose pure	101.22	98.42	95.62	93.38	90.02
α^D lévulose du sucre interverti	108.54	105.34	102.14	99.58	95.74

« Ces divergences intéressant très directement nos connaissances sur des substances aussi intéressantes que le sucre interverti et son générateur, le sucre de canne, nous avons cherché à en reconnaître l'origine. Nos expériences, que nous allons résumer brièvement, ont montré qu'elles sont dues à certaines particularités assez inattendues de l'action exercée par les acides sur la lévulose. »

« I. Tout d'abord, le pouvoir rotatoire de la lévulose cristallisée n'est pas modifié quand on introduit, en poids égal, la glucose dans les liqueurs observées ; ce dernier sucre n'intervient donc pas pour produire les différences signalées.

« II. Quand on soumet la lévulose pure aux traitements par lesquels on intervertit le sucre de canne, et qu'on détermine ensuite son pouvoir rotatoire, on trouve que celui-ci a été fortement modifié : une solution de lévulose pure à 10 pour 100, donnant à 12° $\alpha_D = -94°,66$, donne $\alpha_D = -96°,78$ quand elle a été préalablement chargée de 5 pour 100 d'acide chlorhydrique et chauffée à 68° pendant une demi-heure; avec l'acide sulfurique employé de même, le pouvoir rotatoire, plus augmenté encore, atteint $\alpha_D = -99°,77$. Les résultats ne varient pas sensiblement quand on neutralise *exactement* les liqueurs avant de les observer au polarimètre.

« Il y a plus, l'action des acides forts sur la lévulose pure se produit dès la température ordinaire et instantanément. L'expérience faite ainsi, sur une liqueur semblable à la précédente et avec l'acide chlorhydrique, a donné $\alpha_D = -96°,50$; or, on avait trouvé $\alpha_D = -96°,78$ après chauffage.

« L'acide oxalique se conduit à chaux comme les acides minéraux énergiques. L'acide acétique et l'acide formique, même employés à 5 ou 10 pour 100, restent au contraire sans action sur le pouvoir rotatoire de la lévulose pure.

« Le pouvoir rotatoire de la glucose demeure constant dans les mêmes conditions.

« III. Dès 1846, Dubrunfaut a montré (*Comptes rendus*, t. XXIII, p. 38) que le pouvoir rotatoire du sucre interverti varie avec la nature et la proportion de l'acide employé à le produire, ainsi qu'avec la température à laquelle cet acide a réagi ; nous ajouterons que la durée de l'action n'a pas une influence moindre. C'est ainsi qu'avec un sucre de canne interverti d'après la méthode de Clerget, soit par addition de 10 pour 100 d'acide chlorhydrique et chauffage jusqu'à 68° effectué en dix minutes, on a, à 12° et pour la lévulose, $\alpha_D = -101°,30$, tandis qu'avec le même sucre interverti d'après une autre méthode fort usitée aujourd'hui, c'est-à-dire par addition de 5 pour 100 d'acide chlorhydrique et maintien de la température à 68° pendant trente minutes, on trouve $\alpha_D = -96°,52$. Il était dès lors nécessaire de faire des expériences comparatives pour la lévulose pure et pour le sucre interverti. Nous rapporterons seulement les chiffres relatifs au sucre interverti obtenu dans des conditions identiques à celles des expériences citées plus haut pour la lévulose pure : à 12°, l'observation du sucre interverti par 5 pour 100 d'acide chlorhydrique, agissant à 68° pendant trente minutes, conduit à $\alpha_D = -96°,52$ pour la lévulose qu'il renferme, soit au même pouvoir que pour la lévulose pure soumise au même traitement, $\alpha_D = -96°,78$; avec la méthode de Clerget, la lévulose du sucre interverti correspond à $\alpha_D = -101°,30$, la lévulose pure traitée pareillement donnant seulement $\alpha_D = -97°,44$, soit une valeur égale à celle $\alpha_D = -97°,86$, que le même sucre pur acquiert sous l'action de l'acide chlorhydrique à froid.

« Sans rechercher les causes de cet écart considérable observé entre les produits de

deux méthodes considérées d'habitude comme équivalentes, remarquons que l'identité des résultats fournis dans les deux cas par l'acide à 5 pour 100 établit que l'action de l'acide minéral employé est la cause des divergences dont il s'agit.

« IV. La même démonstration résulte plus nette encore d'un autre ordre de faits. L'acide acétique et l'acide formique, employés à 5 pour 100 et à 100°, intervertissent le sucre de canne en trente minutes, donnant une liqueur dont le pouvoir rotatoire demeure ensuite constant après chauffage prolongé; or, dans le sucre ainsi interverti, la lévulose possède le pouvoir rotatoire de la lévulose pure. Dans des conditions où la lévulose pure donne $\alpha_D = -94°,66$, on y trouve $\alpha_D = -94°,75$ (acide acétique à 5 pour 100, 30 m. à 100°), $\alpha_D = -94°,48$ (acide acétique à 5 pour 100, 60 m. à 100°), $\alpha_D = -94°,00$ (acide acétique à 10 pour 100, 60 m. à 100°), $\alpha_D = -94°,80$ (acide formique à 5 pour 100, 30 m. à 100°). En outre, quand on ajoute de l'acide chlorhydrique aux solutions ainsi interverties, la lévulose y subit des modifications semblables à celles de la lévulose pure dans les mêmes circonstances : la lévulose pure traitée à froid par 10 pour 100 d'acide minéral donnant à 12° $\alpha_D = -97°,86$ ou bien $\alpha_D = -97°,54$ après le traitement de Clerget en chauffant à 68°, la lévulose du sucre interverti précédent donne de même $\alpha_D = -98°,56$ ou bien $\alpha_D = -98°,04$.

« Ces dernières observations confirment d'une façon très nette l'exactitude des données que nous avons fournies sur le pouvoir rotatoire de la lévulose pure.

« V. Les faits qui viennent d'être résumés conduisent aux conclusions suivantes : 1° les acides forts modifient le pouvoir rotatoire de la lévulose en l'augmentant plus ou moins suivant les circonstances; 2° la lévulose du sucre interverti par les procédés usités d'ordinaire n'est pas identique à la lévulose cristallisée dont elle constitue un produit d'altération.

« Les mêmes faits indiquent qu'il est utile d'examiner à un point de vue particulier certaines méthodes généralement adoptées dans l'analyse des matières sucrées. »

— Sur l'extraction de la sorbite. Note de MM. C. Vincent et Delachanal, présentée par M. Friedel.

— Sur l'acétal dibenzoïque de la sorbite. Note de M. J. Meunier, présentée par M. Troost.

— Sur la relation des roches éruptives acides avec les émanations solfatariennes. Note de M. A. de Lapparent, présentée par M. Daubrée.

« Il est, dans le volcanisme contemporain, un fait qui ne paraît pas avoir été remarqué jusqu'ici et que je crois utile de signaler, à cause des conséquences qu'il entraîne relativement à la genèse, encore si mystérieuse, des roches granitoïdes. Ce fait est le suivant :

« Le phénomène *solfatarien*, considéré comme le dégagement, relativement tranquille et continu, de vapeurs chimiquement actives (sulfhydriques, sulfureuses, chlorhydriques, etc.), en mélange avec la vapeur d'eau, ce phénomène, dis-je, paraît étroitement localisé dans les districts où l'activité volcanique, antérieurement à la formation des solfatares, s'était surtout traduite par des éruptions de roches *acides* ou riches en silice.

« Ainsi, réduit à presque rien aux îles Sandwich, dont les laves sont des basaltes; peu développé au Vésuve, qui rejette des leucotéphrites, et à l'Etna, centre d'éruptions de labradorites, le phénomène prend une intensité particulière aux champs phlégréens, au milieu d'un ancien épanchement de *trachyte*. Il est très remarquable aux îles Lipari, c'est-à-dire là où sont sorties les *liparites*, dont la teneur en silice dépasse 76 pour 100. Les solfatares se retrouvent dans les Andes du Chili, au milieu de *trachytes* et d'*andésites*. Celles de la Californie occupent un territoire où les *andésites* et les *dacites*, roches *quartzifères*, jouent un grand rôle, et tel est aussi le gisement des grandes solfatares de Java. Le district geysérien et solfatarien de la Nouvelle-Zélande, en partie détruit par l'explosion de 1886, avait pour centre une montagne de *rhyolite* vitreuse, qui a projeté en l'air de la *ponce quartzifère*, avec dégagement d'acide chlorhydrique.

« Le merveilleux territoire solfatarien du Yellowstone a été, à la fin de l'époque tertiaire, le théâtre d'éruptions grandioses, où dominaient les *andésites* et les *rhyolites*. Depuis, il est survenu de telles émanations acides que, sur des étendues considérables, les rhyolites ont été profondément altérées et transformées en argiles bariolées. Au contraire, on chercherait vainement des traces solfatariennes dans l'Eifel, qui a surtout fourni des roches basiques, et l'Auvergne, où l'inondation basaltique est le fait caractéristique des éruptions pliocènes, ne montre de traces de ce genre qu'au mont Dore, dans le *trachyte* que les émanations ont changé en alunite, et au Puy-de-Dôme, dans les petits filons d'oligiste de la *domite*. Enfin les nombreuses émanations sulfurées, qui ont créé les gîtes métallifères de la Transylvanie, étaient en relation immédiate avec des *andésites*, des *dacites* et des *rhyolites* acides (*porphyres molaires*).

« Cela posé, les solfatares, comme les fumerolles, doivent être considérées comme le résultat du départ des éléments volatils qui étaient primitivement incorporés à la lave et qui l'abandonnent à un moment déterminé de son éruption, ou de sa descente dans les profondeurs de la cheminée volcanique.

« Or, si l'on réfléchit que les roches acides ou à excès de silice sont, en raison de leur composition, les plus réfractaires à la fusion ignée et à la cristallisation, la relation signalée nous autorise à penser que c'est grâce à l'abondance des éléments volatils qu'elles ont pu venir jusqu'au jour. Ces éléments ont agi comme des véhicules, et si, au lieu de se dégager librement, ils avaient dû demeurer dans le magma pendant toute la durée de son refroidissement, ils auraient certainement rendu plus régulier le travail de l'agrégation moléculaire. Dans ce long travail, les cristaux auraient pu *se nourrir* progressivement et conquérir les dimensions, relativement considérables, qui caractérisent l'état *granitoïde*, état dont la production serait empêchée par une prise en masse rapide, résultat du départ précipité des dissolvants.

« Ainsi, la simple observation de faits contemporains me semble apporter une confirmation précieuse à la conception développée par Élie de Beaumont et généralement acceptée par l'École française, à savoir que les *agents minéralisateurs* volatils ont dû jouer un grand rôle dans la formation des roches largement cristallines. »

— Photographie des figures de Widmanstaetten. Note de M. H. Morize, présentée par M. Daubrée.

— M. J. Desbourdieu adresse une note relative à un nouveau microphone qu'il nomme *microphone pendule*.

L'auteur s'est proposé d'accroître la sensibilité du microphone de Hughes, en neutralisant le poids du charbon mobile, de façon à en accroître par cela même la mobilité.

— M. H. Douliot adresse une note relative à une matière nutritive, extraite du blé, à laquelle il donne le nom de *fromentine*.

A 4 heures, l'Académie se forme en comité secret.

Séance du 28 janvier. — Réactions de l'eau oxygénée sur l'acide chromique, par M. Berthelot.

« Le caractère singulier des réactions de l'eau oxygénée, regardées de tout temps comme le type des actions dites de présence, m'a engagé à approfondir davantage les phénomènes qu'elle manifeste vis-à-vis de l'acide chromique; j'ai découvert des circonstances où sa décomposition est illimitée, sans altération permanente de l'acide chromique.

« Rappelons d'abord comment s'exerce la réaction de l'eau oxygénée sur l'acide chromique. Elle peut se développer dans trois conditions différentes : avec l'acide chromique pur; en présence d'un acide minéral énergique, capable de changer l'acide chromique en sel d'oxyde de chrome; enfin en présence d'un alcali formant un bichromate ou un chromate réputé neutre.

« En présence d'un acide minéral énergique, tel que l'acide sulfurique ou chlorhydrique employé en excès, se développe tout d'abord la coloration bleue de l'acide

perchromique, et presque aussitôt l'oxygène se dégage avec une lente effervescence : de telle façon qu'en opérant, par exemple, avec une liqueur qui renferme 1/60 de son poids d'acide chromique, dans laquelle on verse un excès d'eau oxygénée, vers la température de 10°, l'action n'est pas encore terminée au bout d'un quart d'heure. La réaction donne lieu, d'ailleurs, à la transformation de l'acide chromique en sulfate d'oxyde de chrome; l'oxygène perdu par l'acide chromique étant à l'oxygène, perdu simultanément par l'eau oxygénée, dans le rapport de 3 : 3 ou de 3 : 5, suivant que l'on verse l'eau oxygénée peu à peu dans l'acide chromique, ou bien, au contraire, l'acide chromique peu à peu dans l'eau oxygénée. J'ai déjà insisté sur ces faits et sur leur interprétation. J'ajouterai qu'en opérant avec de l'acide nitrique, au lieu de l'acide sulfurique, l'effervescence est plus rapide et la décomposition accélérée.

« Au contraire, les acides plus faibles, tels que l'acide acétique ou l'acide phosphorique, développent tout d'abord avec l'acide chromique et l'eau oxygénée une coloration violacée ou purpurine, suivant la concentration; cette coloration est due au mélange de l'acide perchromique, isolable par agitation avec de l'éther, et d'un composé brun dont il va être question tout à l'heure. L'effervescence et le dégagement de l'oxygène ne tardent pas d'ailleurs à se manifester.

« Avec des acides plus faibles encore, tels que l'acide borique ou l'acide cyanhydrique, la liqueur brunit seulement; puis l'effervescence a lieu lentement, l'action étant alors à peu près la même que lorsqu'on opère sans addition d'acide étranger.

« Venons à l'action directe de l'acide chromique sur l'eau oxygénée. Je l'ai observée dans trois conditions : avec l'acide pur; avec le bichromate de potasse, mêlé d'une dose strictement équivalente d'acide sulfurique ou chlorhydrique; enfin avec le bichromate de potasse pur, lequel peut être assimilé à un système formé de chromate neutre et d'acide chromique.

« Avec l'acide chromique pur et exempt d'acide sulfurique, il est nécessaire d'employer des liqueurs extrêmement étendues et d'ajouter la solution, peu à peu et par petites gouttes, dans l'eau oxygénée. Si la liqueur est plus concentrée, il se produit aussitôt la coloration bleue de l'acide perchromique, laquelle tourne au violet ou au brun, ou même au vert, suivant les conditions du mélange et la concentration : elle renferme alors de l'oxyde de chrome, précipitable par l'ammoniaque. Mais si l'on a opéré avec toutes les précautions voulues, toujours vers 10°, la liqueur brunit seulement et elle ne renferme que des traces presque insensibles d'acide perchromique (isolable par l'éther).

« Les choses se passent d'une manière analogue avec une solution de bichromate de potasse, à laquelle on a ajouté une proportion d'acide chlorhydrique ou sulfurique, strictement équivalente à celle du potassium.

« Mais c'est avec le bichromate pur que l'action est la plus régulière. Par exemple, ce sel étant dissous ($Cr^2O^7K = 8$ litres), si l'on y verse une solution d'eau oxygénée ($HO^2 = 1$ litre ou 3/4 de litre), à équivalents égaux : $Cr^2O^7K + HO^2$, la liqueur conserve un instant sa teinte, puis elle se fonce peu à peu en prenant une coloration brun intense. Au bout de peu de temps, l'effervescence commence; pendant qu'elle a lieu, la liqueur ne contient que des quantités très petites ou même nulles d'acide perchromique (isolable par l'éther) : ce qui montre que la coloration est due à un composé différent. Puis la liqueur s'éclaircit et reprend sa teinte initiale.

« J'ai effectué cette réaction dans le calorimètre, pour en mieux suivre les phases. Dans une première expérience, faite à 7°, j'ai trouvé que la température s'élevait progressivement, sans arrêt ni saut brusque; de telle sorte qu'au bout de quatre minutes la réaction était presque terminée. Elle avait dégagé + 10 cal. 4; c'est sensiblement le chiffre de la décomposition de l'eau oxygénée (+ 10.8), d'après mes anciennes mesures, l'écart étant attribuable à une réaction inachevée.

« D'après la marche du thermomètre, on peut calculer la chaleur dégagée à l'instant même du mélange; elle était seulement de + 0 cal. 1; ce qui montre bien que la réaction s'est effectuée peu à peu. Dans une autre expérience, on a suivi le thermomètre,

jusqu'à ce que sa marche se confondît avec la vitesse du refroidissement d'un système pareil, mais constitué par l'eau pure. Il a fallu dix-neuf minutes pour atteindre ce terme, la chaleur dégagée étant de + 10 cal. 72, chiffre qui répond sensiblement à la destruction exacte de l'eau oxygénée. La liqueur finale ne renfermait ni eau oxygénée, ni la moindre trace d'oxyde de chrome, précipitable par l'ammoniaque.

« Non seulement le bichromate de potasse décompose ainsi l'eau oxygénée à équivalents égaux sans s'altérer lui-même, mais il détermine la décomposition d'une dose illimitée d'eau oxygénée. En effet, après que la liqueur a repris sa teinte initiale, si l'on y ajoute une nouvelle dose d'eau oxygénée, elle brunit de nouveau, puis se décolore peu à peu avec destruction totale de l'eau oxygénée, et l'on peut recommencer indéfiniment l'opération. En vingt-quatre heures, j'ai ainsi détruit, pour 1 équivalent de bichromate de potasse, Cr^2O^7K, 40 équivalents d'eau oxygénée, HO^2, contenant vingt-six fois autant d'oxygène disponible que l'acide chromique excédant (sur le sel neutre) du bichromate. J'opérais avec de l'eau oxygénée pure dont le titre, pendant le même temps, n'a varié spontanément que depuis 11 gr. 4 jusqu'à 11 gr. 2 au litre. La solution du bichromate ayant repris à la fin de l'expérience sa composition initiale sans renfermer la moindre trace d'oxyde de chrome, ni d'acide perchromique, il est clair que la décomposition de l'eau oxygénée peut être regardée comme illimitée. J'ajouterai qu'en opérant les mélanges avec précaution, ils peuvent ne renfermer, à aucun moment, d'acide perchromique; bien qu'une trace de ce dernier apparaisse parfois lors d'un mélange brusque.

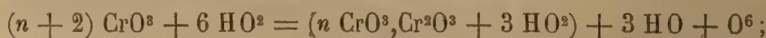
« En fait, on observe d'abord qu'il se forme un composé brun transitoire, chaque fois que l'eau oxygénée est ajoutée au bichromate, composé qui disparaît à la fin : le phénomène doit donc être expliqué par la formation d'une combinaison intermédiaire entre l'eau oxygénée et l'acide chromique, combinaison qui ne tarde pas à se détruire en régénérant l'acide chromique, tandis que l'eau oxygénée disparaît de son côté, en fournissant de l'eau et de l'oxygène.

« C'est l'énergie tirée de l'eau oxygénée, composé exothermique, qui est consommée dans la réaction. La preuve de cette interprétation résulte de la mesure de la chaleur dégagée, ainsi que je l'ai exposé plus haut : c'est la même interprétation que j'ai donnée, il y a vingt-quatre ans, pour les actions de présence et pour les fermentations. Je l'ai appliquée depuis en détail aux principales réactions de l'eau oxygénée, attribuées jusque-là à de simples actions de présence, et j'ai mis en évidence dans la plupart des cas les combinaisons intermédiaires qui servent de pivot aux phénomènes. Celle qui règle l'action de l'acide chromique pur est plus difficile à saisir. Cependant, si l'on observe, d'une part, que la formation de l'acide perchromique peut être évitée, et, d'autre part, que la teinte brune temporaire des liqueurs est celle des chromates d'oxyde de chrome, on sera porté à admettre la formation momentanée d'un semblable chromate, uni, en outre, à l'eau oxygénée, tel que :



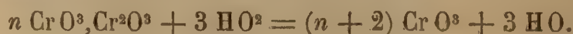
$$n\,CrO^5, Cr^2O^3 + 3\,HO^2.$$

Sa formation est accompagnée nécessairement par un dégagement d'oxygène, attribuable à la fois à l'eau oxygénée et à l'acide chromique,



$$(n + 2)\,CrO^3 + 6\,HO^2 = (n\,CrO^3, Cr^2O^3 + 3\,HO^2) + 3\,HO + O^6;$$

mais l'eau oxygénée, qui concourt à former ce composé complexe, ne tarde pas à réagir sur l'oxyde chromique, comme elle le fait d'ailleurs en présence des alcalis, et elle régénère l'acide chromique



$$n\,CrO^3, Cr^2O^3 + 3\,HO^2 = (n + 2)\,CrO^3 + 3\,HO.$$

« Nous revenons ainsi à l'état initial, et la continuité du phénomène est expliquée. Cette explication s'applique aussi bien au bichromate de potasse qu'à l'acide chromique pur.

« Avec le chromate neutre, les phénomènes observés ne sont pas moins remarquables :

« Il n'y a pas tout d'abord de changement appréciable dans la teinte (CrO^4K = 2 litres); mais elle se fonce légèrement au bout de dix minutes et brunit, quoique à un degré bien moindre qu'avec le bichromate. Cependant la décomposition ne tarde pas à se manifester par l'apparition de fines bulles d'oxygène, semblables à celles qui se développent lorsque l'eau oxygénée très étendue est mélangée avec une solution alcaline. Au bout de vingt-quatre heures, la destruction de l'eau oxygénée, même en excès considérable, est complète et la liqueur a repris sa teinte initiale, sans renfermer d'oxyde de chrome. Cette réaction est plus lente avec le chromate neutre qu'avec le bichromate; mais elle aboutit de même à la destruction totale de l'eau oxygénée. On peut se rendre compte de ces phénomènes, si l'on remarque que le chromate neutre, dissocié par l'eau qui le dissout, est assimilable à certains égards, de même que les sels réputés neutres des acides faibles, à un mélange de bichromate de potasse et d'hydrate alcalin étendu. Or l'hydrate alcalin accélère la décomposition de l'eau oxygénée, en raison de la formation d'un composé intermédiaire, ainsi que je l'ai précédemment établi; et le bichromate l'accélère également comme je viens de le démontrer.

« Quoi qu'il en soit de cette interprétation, j'insiste à la fois sur le caractère illimité de la décomposition, sur la formation d'un composé intermédiaire qui en forme le pivot, et sur les propriétés exothermiques de l'eau oxygénée et de la transformation totale. Ces trois conditions caractérisent la mécanique chimique des actions de présence. »

— Sur un appareil construit par la Compagnie du Canal de Suez, sous le nom de *Dérocheuse Lobnitz*, pour élever, d'une profondeur d'eau de plus de 10 mètres, les blocs de rocher. Note de F. de Lesseps.

— Ethers butyliques mixtes et proprement dits. Note de M. E. Reboul.

— Sur le gadolinium de M. de Marignac. Note de M. Lecoq de Boisbaudran.

— Sur le cercle chromatique, un rapporteur et un triple décimètre esthétiques. Note de M. Charles Henry.

« Le *cercle chromatique* a pour objet de déterminer rationnellement les compléments et les harmonies de couleurs; le *rapporteur* et le *triple décimètre esthétiques* ont pour objet l'étude et l'amélioration esthétiques des formes. Ces instruments sont l'application d'une théorie dont le principe a été énoncé succinctement dans les *Comptes rendus* du 7 janvier et dont j'ai l'honneur de présenter à l'Académie les résultats pratiques.

« Le cercle chromatique offre une déformation du spectre, à partir du rouge C figuré sur le rayon vertical supérieur, jusqu'au violet G figuré à 40° 54′ 36″ à gauche de cette verticale. Ce dernier intervalle est occupé par le pourpre, qui ne se présente pas dans le spectre : le spectre est donc figuré, en réalité, à partir d'une teinte située un peu en deçà de la raie B jusqu'au delà de la raie G. La couleur sur chaque rayon est dégradée du blanc au noir à partir du centre et sur chaque arc de sa propre teinte à la teinte la plus voisine, convenablement repérées avec le spectre. Tous les points situés sur la moitié de chaque rayon reproduisent la couleur spectrale. A partir du rouge C, et de gauche à droite, chacun des points distants de 45° exprime, par rapport au précédent, un nombre de vibrations marqué par 1,052.

« En adoptant pour points de départ à partir du rouge C les quatre teintes distantes successivement de 45°, j'ai calculé les rapports suivants des longueurs d'onde des couples de couleurs complémentaires : Rouge C-Vert bleuâtre : 1,333; Orangé-Bleu : 1,25; Jaune-Bleu violâtre : 1,186; Vert-Violet : 1,32. Ces nombres concordent remarquablement avec les résultats des expériences de M. de Helmholtz.

« J'ai pu par la même méthode démontrer que les fractions $\frac{1}{8,86}$, $\frac{1}{9,4}$, $\frac{1}{17,9}$ sont les fractions de l'horizontale dont on fait normalement trop courtes, en voulant les faire égales, la verticale, l'oblique inclinée à gauche de 45°, l'oblique inclinée à droite de 45°. L'expérience m'a fourni plus d'appréciations erronées en moins que d'appréciations erronées en plus que ces fractions.

« J'ai trouvé qu'en appliquant sur les yeux des verres rouges ou verts-bleus, on tend

à faire la verticale plus grande ; avec des verres violets et verts, on augmente l'oblique inclinée à gauche ; avec des verres jaunes et bleus, on accroît l'oblique inclinée à droite.

J'ai obtenu souvent une suppression complète des erreurs d'appréciation. Dans ce but, j'emploie des binocles composés de verres colorés complémentaires. J'a. obtenu, en somme, les meilleurs résultats avec le verre rouge à gauche et le verre vert à droite, le verre bleu à gauche et le verre jaune à droite, parfois cependant pour certaines directions avec les dispositifs contraires. Chez les sujets droitiers et non fatigués, l'application de ces binocles, les verres vert ou jaune sur l'œil gauche, les verres rouge ou bleu sur l'œil droit, diminuent toujours considérablement les effets de l'irradiation.

« J'appelle *harmonie de couleurs* la juxtaposition (subjectivement) agréable (physiologiquement), dynamogène pour les sujets normaux, de teintes (longueurs d'onde) et de tons (degrés de saturation d'une même teinte). Sont harmoniques les juxtapositions de teintes distantes sur le cercle chromatique d'une section de la circonférence exprimée par un nombre des formes $2^n.2^n+1$ (premier), $2^n.2^n+1$ (premier), et les juxtapositions avec le blanc de tons dont les distances sur le rayon du cercle chromatique sont exprimées par des nombres de ces formes. On peut s'en convaincre par ces exemples.

« L'importance de ces nombres, que j'appelle *rythmiques*, n'est pas moins considérable dans d'autres domaines de la psycho-physiologie, en particulier dans la sensation de forme. Le rapporteur esthétique diffère des rapporteurs ordinaires, en ce qu'il présente immédiatement et exactement les sections naturelles de la circonférence, les plus simples et les plus utiles, le 1/3, le 1/4, ..., le 1/31 et indirectement toutes les autres sections. Le triple décimètre indique par des traits longs les nombres rythmiques dans les limites 1-1200. Pour analyser une forme quelconque, soit un contour polygonal auquel on peut toujours ramener une courbe, on déplace le centre du rapporteur sur les différents sommets de la figure, à partir d'une origine déterminée ; on lit les angles exprimés en nombres marquant les sections naturelles de la circonférence. Suivant que les angles sont dirigés à droite ou à gauche du dernier trait prolongé, on ajoute ou retranche les nombres. La somme algébrique de ces nombres donne le *rythme* de la figure. Adoptant pour unité la commune mesure dont le choix entraîne les rapports les moins complexes, on mesure avec le triple décimètre les lignes comprises entre deux sommets successifs ; suivant que les lignes sont dirigées à droite ou à gauche du dernier trait prolongé, elles s'additionnent ou se retranchent. La somme algébrique de ces nombres donne la *mesure* de la figure. De la somme algébrique des nombres marquant les angles, on retranche la somme algébrique des nombres marquant les lignes. La différence doit être un nombre rythmique.

« En général, comme je puis le montrer sur de nombreux spécimens, une forme est d'autant plus (subjectivement) agréable, (physiologiquement) dynamogène, que chacun de ses éléments, angle et ligne, que les sommes algébriques successives, les sommes algébriques finales de ses éléments, sont rythmiques. »

— Sur le développement en série de certaines fonctions arithmétiques. Note de M. Lerch, présentée par M. Hermite.

— Sur les solutions régulières d'un système d'équations différentielles linéaires. Note de M. Sauvage, présentée par M. Darboux.

— Relation entre les solubilités et les points de fusion. Note de M. A. Etard, présentée par M. Cornu.

— Nouveaux dissolvants du bleu de Prusse : Préparation facile du bleu soluble ordinaire et du bleu de Prusse pur soluble dans l'eau. Note de M. Ch. Er. Guignet.

« Nos expériences ont porté sur le bleu de Prusse ordinaire bien purifié et sur le bleu de Turnbull, produit par l'action du ferricyanure de potassinm (prussiate rouge) sur le sulfate de protoxyde de fer. Ces deux corps paraissent identiques, ainsi que cela résulte des recherches de MM. Schorlemmer et Reindel.

« *Bleu de Prusse soluble ordinaire.* — Ce composé, si utile aux anatomistes, repré-

sente une combinaison de bleu de Prusse et de ferrocyanure de potassium. On a donné différentes recettes pour le préparer : on a même indiqué l'emploi de l'iodure de fer (avec excès d'iode) versé peu à peu dans une solution de ferrocyanure. Mais la préparation devient fort simple en s'appuyant sur les observations suivantes :

« Le bleu de Prusse, purifié par les acides à la manière ordinaire, se change en bleu soluble quand on le laisse digérer pendant quelques jours, ou bien quand on le fait bouillir avec une solution de ferro ou mieux de ferricyanure de potassium. Il est même inutile de préparer d'abord le bleu de Prusse et de le purifier.

« Dans une solution bouillante de 110 grammes de ferricyanure de potassium, on ajoute peu à peu 70 grammes de sulfate de protoxyde de fer cristallisé, dissous dans de l'eau chaude; c'est à peu près la moitié de la quantité nécessaire pour précipiter complètement le ferricyanure, qui reste en excès.

« On fait bouillir pendant deux heures et l'on filtre; on lave à l'eau pure, en s'arrêtant aussitôt que l'eau de lavage devient fortement bleue. On sèche le bleu à 100°.

« Ce bleu est d'une teinte extrêmement riche, fort soluble dans l'eau. Il convient parfaitement pour les injections anatomiques, car il supporte, sans précipiter, une grande quantité de gélatine.

« En ajoutant à la liqueur filtrée 55 grammes de ferricyanure et 70 grammes de sulfate de fer, on peut obtenir une nouvelle quantité de bleu soluble.

« On peut enlever le ferricyanure retenu à l'état de mélange par le bleu soluble, en le lavant avec de l'alcool faible (40° centésimaux); mais cette purification n'a pas d'importance pour les usages anatomiques.

« La solution de bleu soluble précipite par le sulfate de soude, le chlorure de sodium, etc., en solutions concentrées. Il n'est pas altéré et redevient soluble, quand le sel est enlevé par des lavages.

« En outre, ainsi que l'a constaté M. Wyrouboff, le bleu soluble donne avec les divers sels métalliques (zinc, plomb, etc.) toute une série de composés bleus, bien définis.

« *Bleu de Prusse pur, soluble dans l'eau.* — En dialysant une solution de bleu de Prusse dans l'acide oxalique, Graham a obtenu dn bleu pur, soluble dans l'eau. Mais ce bleu de Prusse *colloïde* précipite sous l'action d'une trace de matière étrangère.

« On prépare aisément le bleu pur, soluble dans l'eau, de la manière suivante :

« Une solution saturée d'acide oxalique est délayée avec un excès de bleu de Prusse purifié, à l'état de pâte. La liqueur filtrée, abandonnée à elle-même pendant deux mois, laisse précipiter le bleu et devient complètement incolore. On filtre et on lave à l'alcool faible pour enlever l'acide oxalique adhérent. Le bleu séché se dissout facilement dans l'eau pure.

« Mais on obtient le même résultat immédiatement en précipitant la solution oxalique par l'alcool concentré (à 95/100) ou par une solution concentrée de sulfate de soude, puis lavant le précipité avec de l'alcool faible.

« On peut d'ailleurs remplacer la solution oxalique par la solution du bleu de Prusse dans le tartrate ou dans l'oxalate d'ammoniaque.

« Quand on fait bouillir la solution oxalique, elle laisse déposer un précipité de bleu insoluble ordinaire. Ce n'est pas l'action de la chaleur qui détermine la séparation de ce bleu, mais bien celle de l'acide oxalique; car si l'on fait bouillir le bleu pur soluble en ajoutant un peu d'acide oxalique, il devient insoluble.

« L'acide sulfurique étendu agit à froid de la même manière. Il précipite, au bout d'un certain temps, la solution oxalique de bleu de Prusse, ou bien la solution aqueuse de bleu pur; mais le précipité, lavé à fond, reste toujours insoluble.

« La composition du bleu de Prusse pur, sous la forme soluble, nous a paru identique à celle du bleu purifié ayant servi à la préparation.

« *Nouveaux dissolvants du bleu de Prusse.* — L'acide molybdique dissout le bleu de Prusse ordinaire, en grande quantité.

« On fait chauffer avec de l'eau un mélange de bleu de Prusse et d'acide molybdique; en filtrant, on obtient une liqueur d'un bleu foncé, qui ne s'altère point par l'ébul-

lition. Additionnée de gélatine, elle ne précipite pas et donne par refroidissement une masse transparente d'un bleu foncé.

« La solution molybdique précipite par les acides sulfurique, azotique, etc. Le précipité, bien lavé à l'alcool faible, se redissout dans l'eau pure. Il retient un peu d'acide molybdique, mais il est difficile de savoir si c'est à l'état de mélange ou de combinaison.

« Le molybdate et le tungstate d'ammoniaque dissolvent aussi très facilement le bleu de Prusse.

« *Action de l'acide sulfurique.* — Le bleu de Prusse, traité par l'acide sulfurique concentré, se change en une masse blanche, molle, pareille à de l'empois d'amidon. Si la température s'élève, le bleu est en partie décomposé : il se forme de l'acide ferrocyanhydrique, qui reste dissous dans l'acide sulfurique ajouté en grand excès. Filtrée sur du coton de verre et bien refroidie, la liqueur laisse déposer de longues aiguilles d'acide ferrocyanhydrique. Avec le ferrocyanure de cuivre ou de plomb, on obtient le même résultat.

« Quand on délaye dans l'alcool absolu le bleu traité par l'acide sulfurique, il reprend sa couleur bleue et se dissout dans le mélange d'acide et d'alcool.

« On arrive au même résultat en faisant digérer pendant plusieurs jours du bleu de Prusse, sec et pulvérisé, avec un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'alcool absolu. La liqueur devient d'un bleu très intense; elle précipite par l'eau et donne du bleu de Prusse ordinaire. Elle précipite aussi par l'alcool absolu, au bout de vingt-quatre heures, si l'alcool est en grand excès.

« Le produit retient de l'acide sulfurique, même après des lavages prolongés à l'alcool faible : il s'est formé probablement un dérivé sulfurique, décomposable par l'eau et même par l'alcool.

« L'*acide éthylsulfurique* (sulfovinique) ne dissout pas le bleu de Prusse; les phénomènes précédents ne peuvent donc pas être attribués à la formation de cet acide. »

— Sur le dosage de l'azote organique par la méthode de Kjeldahl. Note de M. C. ViolLette, transmise par M. Peligot.

« J'ai soumis, dès son apparition, la méthode de Kjeldahl au contrôle de l'expérience, en comparant les résultats qu'elle fournit avec ceux qu'on obtient par l'emploi de la chaux sodée et par le procédé Dumas. La communication que M. L'Hôte a faite à l'Académie, dans sa séance du 7 janvier dernier, m'engage à lui donner connaissance de mes recherches.

« J'ai choisi, comme matière à analyser par les trois méthodes, un tourteau provenant des résidus de la fermentation du maïs, substance considérée à juste titre comme difficile à brûler :

« 1° *Emploi de la chaux sodée.* — 2 grammes de matière ont été intimement mélangés avec de la chaux sodée à l'état de poudre fine; la combustion avait lieu dans un tube de 40 centimètres de longueur. La matière m'a fourni :

Azote.. 4.17 pour 100

« 2° *Méthode de Dumas.* 2 grammes de matière brûlée par l'oxyde de cuivre ont fourni 87 centimètres cubes de gaz à la température de 15°, sous la pression de 757 millimètres ($f = 12$ millim. 7 à 15°); d'où

Azote.. 4.29 pour 100

« 3° *Méthode de Kjeldahl.* — 2 grammes de matière décomposée par l'acide sulfurique dans des conditions convenables ont fourni un liquide qui, saturé par un excès de soude caustique privée de carbonate et distillé dans l'appareil de Boussingault, a donné :

Azote.. 4.29 pour 100

« J'ai donc obtenu trois résultats identiques, par l'application des trois méthodes à une même substance organique, d'une combustion difficile; la petite différence en

moins, 0,12 pour 100, trouvée par la chaux sodée, pouvant être considérée comme rentrant dans les erreurs d'analyse.

« Les conditions dans lesquelles j'ai appliqué la méthode de Kjeldahl sont un peu différentes de celles que décrivent les publications françaises. Je n'ai pas tardé à reconnaître dans mes premiers essais, comme l'a constaté M. L'Hôte, que l'attaque par l'acide sulfurique fournit toujours un liquide coloré, même avec une durée très longue. J'ai eu recours alors à l'acide de Nordhausen, à la dose de 25 centimètres cubes pour 2 grammes de matière, après m'être assuré que cette quantité ne fournissait pas trace d'ammoniaque, au moyen de l'appareil de Boussingault. L'attaque avait lieu dans un ballon à long col, d'une capacité de 200 centimètres cubes à 250 centimètres cubes; le col du ballon avait une longueur de 30 centimètres. La matière était chauffée à très petit feu d'abord, pendant huit à dix heures, de façon à éviter le boursouflement, puis la température était élevée progressivement jusqu'à légère ébullition du liquide. De temps à autre, on tournait le ballon sur son support, afin de réunir les parties projetées. L'extrémité du col du ballon pouvait toujours être tenue à la main. Il n'y avait donc pas perte sensible d'acide sulfurique par distillation. Après une durée de dix-huit à vingt-quatre heures, le liquide était devenu incolore, ou à peine teinté d'une nuance jaunâtre qui pouvait être attribuée à la présence du fer. Le liquide refroidi était versé dans l'eau, puis introduit et distillé dans l'appareil de Boussingault, après saturation dans l'appareil même par un excès de soude caustique privée de carbonates.

« J'ai reconnu, ainsi que M. L'Hôte, que si l'emploi du mercure active la combustion, il donne parfois des résultats très inexacts, toujours trop faibles. Une partie de l'azote engagé dans les combinaisons mercurielles ne se dégage donc pas toujours par une ébullition prolongée en présence de la soude et du sulfure de sodium en excès. Je n'ai pas opéré avec le sulfate de cuivre anhydre.

« La différence entre mes résultats et ceux de M. L'Hôte peut tenir à plusieurs causes : 1° à l'attaque incomplète par l'acide sulfurique concentré; 2° à l'entraînement de l'ammoniaque par distillation d'une partie de l'acide sulfurique; 3° à l'emploi du mercure.

« Je conclus de mes recherches que la méthode de Kjeldahl, appliquée dans les conditions décrites ci-dessus, peut fournir des résultats aussi exacts que ceux que l'on obtient par la chaux sodée et par la méthode de Dumas, sans toutefois être plus expéditive que l'une ou l'autre de ces méthodes classiques. Mes expériences démontrent en outre l'exactitude de la méthode par la chaux sodée, si toutefois cette preuve avait besoin d'être faite. »

— Sur les combinaisons formées par l'aniline avec les acides chlorique et perchlorique. Note de MM. Ch. Girard et L. L'Hote, transmise par M. Peligot.

« En poursuivant nos recherches sur les sels formés par l'aniline et les acides riches en oxygène, nous avons été amenés à étudier les combinaisons formées par les acides chlorique et perchlorique avec cette base organique. Le chlorate d'aniline a été seulement signalé par M. Ditte (*Comptes rendus*, t. CV, p. 815).

— Sur la chaux combinée dans les terres. Note de M. Paul de Mondésir, présentée par M. Schlœsing.

— Recherches sur la pathogénie du diabète. Note de MM. G. Arthaud et L. Rutte, présentée par M. Brown-Séquard.

Les auteurs commencent par rappeler les nombreuses recherches faites depuis Claude Bernard, en vue d'élucider la pathogénie du diabète spontané. Ils citent, en particulier, les résultats de leurs propres travaux, publiés dans la thèse de M. Aubel (juillet 1887), puis à la Société de biologie (26 novembre 1887); enfin la communication faite à cette même Société par MM. Germain Sée et Gley (11 février 1888). Aujourd'hui, de nouvelles expériences leur semblent devoir permettre de poser des conclusions plus précises.

A la suite de leurs expériences, les auteurs terminent ainsi :

« D'après ce qui précède, nous croyons pouvoir conclure qu'il est possible, par irri-

tation centrifuge du nerf vague, de reproduire chez les animaux les diverses variétés du diabète clinique, tantôt insipide, tantôt azoturique, tantôt glycosurique, suivant des prédispositions individuelles, absolument comme chez l'homme.

« Nous ajouterons que, au point de vue clinique, nos recherches personnelles nous ont permis de vérifier, sur presque tous les points, l'analogie de notre maladie expérimentale avec le diabète spontané, pour lequel nous adoptons sans réserve la théorie névrotrophique. »

— Action des inhalations du chlorure d'éthylène pur sur l'œil. Note de M. R. Dubois.

— Sur la virulence des cultures du bacille cholérique, et l'action que le salol exerce sur cette virulence. Note de M. W. Lœventhal, présentée par M. Chauveau.

L'auteur croit devoir présenter quelques observations, à propos de la communication faite à l'Académie par M. Hueppe, le 14 janvier. L'historique de la préconisation du salol contre le choléra lui paraît pouvoir se résumer comme il suit :

« M. Hueppe, en prenant part à la discussion sur la prophylaxie et le traitement du choléra, au congrès de médecine interne à Wiesbaden, le 11 avril 1888, dit incidemment « qu'il faudrait essayer des remèdes qui traversent l'estomac et ne se décomposent « que dans l'intestin, tels que le tribromophénol, le salicylate de bismuth ou le salol »; il ajouta immédiatement : « je ne veux nullement prétendre que ces remèdes soient des « spécifiques; j'aurais simplement voulu laisser entrevoir le chemin à prendre pour « arriver à une thérapie étiologique (*Verhandlungen*, p. 205). »

« M. Sahli fut le premier à essayer le salol en thérapeutique, mais c'était comme succédané du salicylate de soude dans les affections rhumatismales, et notamment dans le rhumatisme articulaire (*Correspondenzblatt für Schweizer Aerzte*, nos 12 et 13 de 1886). En même temps, M. Sahli recommanda d'essayer le salol dans un grand nombre de maladies, le choléra entre autres....

« Il est inutile, dit en terminant M. Lœventhal, d'insister sur la différence entre ces recommandations et la démonstration expérimentale de ma proposition, qui part d'un point de vue nouveau, à savoir l'influence du suc pancréatique sur le bacille du choléra.

« M. Hueppe révoque en doute cette influence; il se demande si ce n'est pas la vie anaérobie, que le bacille est supposé mener dans ma pâte, qui rend toxiques les cultures. Cette supposition me paraît peu fondée. Les cultures, dans une pâte de même consistance, *ne sont pas toxiques* si la pâte ne contient pas de pancréas; d'autre part les cultures au bouillon pancréatisé *sont toxiques*, tandis que les cultures au bouillon ordinaire ne le sont pas. Il est donc évident que la question d'aérobiose ou d'anaérobiose, tout importante qu'elle puisse être dans d'autres circonstances, n'a rien à voir dans la toxicité de mes cultures. »

— De la marche chez les animaux quadrupèdes; par M. C. Pagès.

— De la production des larves monstrueuses d'Oursin, par privation de chaux. Note de MM. Georges Pouchet et Chabry, psésentée par M. Berthelot.

— De l'hermaphroditisme des aphysies. Note de M. Édouard Robert, présentée par M. de Quatrefages.

— Les prédécesseurs de nos Canidés. Note de M. Marcellin Boule, présentée par M. Albert Gaudry.

— Sur l'âge des sables de Trévaux. Note de M. Ch. Depéret, présentée par M. Albert Gaudry.

Séance du 4 février 1889. — Sur la déperdition d'azote pendant la décomposition des matières organiques, par M. Th. Schoesing.

« Le fait que des matières organiques azotées dégagent de l'azote libre pendant leur décomposition spontanée a été mis hors de doute pour la première fois en 1856, par

M. Reiset. De la viande, du fumier parvenu à divers degrés de putréfaction ont été placés par notre savant confrère dans l'appareil bien connu qui lui avait déjà servi à exécuter, en collaboration avec Regnault, ses recherches classiques sur la respiration. Les analyses de l'air confiné dans l'appareil, faites au début et à la fin de chaque expérience, ont constamment accusé une augmentation de la proportion de l'azote, preuve certaine d'une exhalation de ce gaz par la matière en voie de décomposition.

« Peu d'années après, MM. Lawes et Gilbert ont publié sur le même sujet des expériences exécutées à l'aide de la méthode indirecte de Boussingault. Des graines, entières ou en poudre, dont la teneur en azote était connue, ont été mélangées avec de la ponce ou de la terre calcinée; chaque mélange a été humecté et abandonné dans un flacon bouché, dont l'atmosphère était renouvelée par un courant d'air; ce courant, à la sortie du flacon, barbotait dans un liquide acide, pour y être dépouillé d'ammoniaque. Plusieurs mois après, on dosait l'azote dans le résidu de la matière, on y ajoutait l'azote de l'ammoniaque entraînée et l'on comparait cette somme à l'azote contenu dans la matière avant sa décomposition. La différence, toujours en moins, mais très variable dans toutes les expériences, mesurait l'azote perdu à l'état gazeux.

« La même méthode a été appliquée depuis par divers auteurs, notamment par M. Kœning et M. Morgen, qui ont expérimenté sur la viande, le sang, l'urine, des poudres d'os, de cuir, de corne. Les pertes d'azote par eux constatées ont été généralement faibles, parfois nulles.

« Toutes ces expériences démontrent fort bien l'exhalation de l'azote quand la décomposition des matières organiques s'effectue en certaines circonstances; mais elles n'ont pas été exécutées dans des conditions assez variées pour faire connaître l'influence sur la déperdition de l'azote de chacune de ces conditions. Quelle est, par exemple, l'influence de la température ou celle du milieu où se trouvent les matières, lequel peut être liquide ou gazeux, acide ou alcalin, oxygéné ou réducteur; ou encore celle de la nature même des matières qui se décomposent? Il y a surtout dans ce phénomène une influence prépondérante et tout à fait inconnue, l'influence tenant aux espèces d'organismes qui sont les agents de l'exhalation d'azote.

« Il y aurait cependant un véritable intérêt à savoir estimer l'importance de la déperdition de l'azote dans les divers cas qui se présentent dans la nature. Si les idées étaient fixées à cet égard, il deviendrait peut-être possible d'évaluer, sans trop d'incertitude, la quantité d'azote combiné qui se dissipe à l'état gazeux, dans un temps donné, à la surface du globe. On connaîtrait dès lors la quantité de ce gaz qui doit, dans ce même temps, passer inversement de l'état gazeux à l'état de combinaison, sous l'action de phénomènes naturels réparateurs, de manière que la déperdition d'azote combiné soit balancée par un gain au moins équivalent.

« On voit que l'étude de l'exhalation de l'azote pendant la destruction des matières organiques rentre dans la grande question des sources de l'azote que nous trouvons dans ces matières. En effet, c'est précisément cette exhalation, résultat d'une analyse, qui oblige à chercher une synthèse d'égale importance, réalisée, pour les uns, par la fixation de l'azote gazeux dans la terre végétale; pour les autres, par la fixation de l'azote gazeux dans les végétaux, au cours de leur développement; pour d'autres encore, par la combinaison directe de l'azote et de l'oxygène atmosphériques sur le trajet de la foudre.

« Cette question des sources de l'azote, débattue depuis cinquante ans, est aujourd'hui le sujet de tant d'études persévérantes qu'on doit croire à sa prochaine solution; mais, de quelque manière qu'elle soit résolue, des recherches quantitatives sur la déperdition d'azote pendant la décomposition des matières organiques n'en conserveront pas moins l'intérêt que présente toujours la mesure d'un phénomène naturel.

« Pour obtenir cette mesure, j'ai recours à la méthode directe déjà employée par M. Reiset, et qui consiste à déterminer l'azote gazeux, au début et à la fin d'une expérience, dans l'atmosphère confinée qui enveloppe la matière. La différence entre les deux quantités d'azote mesure celui qui a pris naissance pendant la décomposition.

« J'emploie un appareil figuré ci-dessous. »

Suit la description de l'appareil et les procédés fort laborieux de l'auteur, qui ne peuvent figurer dans ce compte rendu. Dans une prochaine communication, M. Schlœsing présentera les résultats de quelques expériences.

— Sur le jardin botanique et le laboratoire de recherches de Buitenzorg. Extrait d'une notice adressée par M. le docteur Treur, directeur du jardin botanique, à M. le consul de France à Batavia.

« Le jardin botanique de Buïtenzorg, fondé au commencement de ce siècle, se compose de trois parties :

« Le jardin botanique proprement dit, à Buitenzorg, dans lequel sont cultivées huit à neuf mille espèces de plantes ; le jardin botanique de Tjibodas, situé dans un des pays les plus montagneux de la résidence des Préanges, a une altitude de 1,500 mètres ; le jardin d'essais à Buitenzorg, dans le quartier Tjikeumeuh, contient des plantations de tous les végétaux utiles des pays tropicaux.

« Dans la première partie se trouvent, outre le bureau du jardin, un musée, un herbier, une grande bibliothèque, un laboratoire phytochimique, un atelier photographique et un laboratoire de recherches botaniques. Le laboratoire de recherches a été installé, il y a quatre ans, dans le but de fournir aux botanistes venant de l'Europe l'occasion de faire des études sur la végétation tropicale. La direction du jardin a été mue par le désir de rendre l'institution scientifique de Buitenzorg utile à la botanique de la même manière que l'est, pour la zoologie, la station zoologique de Naples. Le budget annuel, mis par le gouvernement des Indes néerlandaises à la disposition de la direction du jardin botanique, est de 150,000 francs.

« La station botanique de Buitenzorg a été visitée par des naturalistes hollandais, russes, allemands et anglais. Le directeur du jardin se ferait un devoir et un plaisir d'aider autant que possible les botanistes français qui viendraient faire des recherches. Il estime que les études faites dans une station tropicale bien aménagée ne peuvent avoir qu'une influence utile sur la continuation des investigations sur la végétation des vastes possessions françaises dans l'Extrême-Orient. »

— M. Bouquet de la Grye, présente la liste des cartes récemment publiées par le service hydrographique de la marine et offertes à la bibliothèque de l'Institut.

— L'Académie procède à l'élection d'un correspondant pour la section de géographie et de navigation, en remplacement de feu M. le général Sabine.

Sur 51 votants, M. de Teffé obtient 30 suffrages et M. de Serpa Pinto, 21 suffrages. M. de Teffé est donc déclaré élu.

— Rapport sur un mémoire de M. Obrecht, relatif à la discussion des mesures faites sur les épreuves daguerriennes de la Commission française du passage de Vénus de 1874 ; au nom d'une Commission, par M. Tisserand, rapporteur. Rapport favorable « et insertion dans les mémoires des savants étrangers », ce qui n'engage à rien.

— Sur les trépidations qui peuvent se produire dans l'engrenage de commande d'une transmission actionnée par une machine à vapeur. Mémoire de M. H. Léauté, présenté par M. Sarrau.

— Réponse à une revendication de M. L. Weiller. Note de M. Vaschy, présentée par M. A. Cornu.

— Observations de la comète Barnard 1888 (e), faites par M. D. Eginitis, à l'observatoire de Paris.

— Observation de la nouvelle planète découverte le 28 janvier 1889, à l'observatoire de Nice. Note de M. Charlois, présentée par M. Faye. La planète est de 13e grandeur.

— Sur l'équation personnelle. Note de M. J.-J. Landrer, présentée par M. Janssen.

— Extension du problème d'Euler sur l'équation $ds^2 = dx^2 + dy^2$, au cas d'une surface quelconque. Note de M. G. Kœnigs, présentée par M. Darboux.

— De l'homographie en mécanique. Note de M. Appell, présentée par M. Darboux.

— Compressibilité du mercure et élasticité du verre. Note de M. E.-H. Amagat.

— Sur l'électromètre capillaire et les électrodes à gouttes de mercure. Note de M. James Moser, présentée par M. Lippmann.

— Sur quelques réactions des chlorures ammoniés de mercure. Note de M. G. André, présentée par M. Berthelot.

« On sait que l'étude de la précipitation du bichlorure de mercure par l'ammoniaque a été l'objet de très nombreux travaux, de la part de Kane et de Millon principalement. Les composés ammoniés d'une allure spéciale qui se forment alors sont assez difficiles à définir : ils sont amorphes et fréquemment mélangés, ainsi que je vais l'indiquer ; on ne connaît pas de méthode pour les séparer. Je me propose de montrer que la précipitation faite seulement *à froid* des deux corps précédemment mentionnés conduit à une série de composés quelquefois très compliqués et qui ne sont le plus souvent qu'un mélange en proportions variables du chlorure de mercuriammonium ou chloramidure de Kane et de Millon Az H^2 Hg Cl et du chlorure de dimercuriammonium Az H^2 (Hg. O. Hg) Cl de Millon. Je ferai voir que cette complexité tient à l'action que l'eau en excès exerce sur le chloramidure avec production partielle de chlorure de dimercuriammonium ; cette action de l'eau, indiquée mais non définie par Millon, s'observe plus aisément quand on fait usage de liqueurs titrées dont on mélange des volumes connus. Il existe, en outre, une action inverse de celle de l'eau : c'est celle du chlorhydrate d'ammoniaque qui, agissant sur le chlorure de dimercuriammonium, tend à reproduire le chloramidure. J'écarte à dessein l'action de l'eau bouillante sur ces précipités pour éviter des complications nouvelles, un autre composé plus riche en mercure pouvant alors prendre naissance : le chlorure d'oxytrimercuriammonium). En effet, en présence de solutions froides, les réactions se passent presque exclusivement entre les deux chlorures ammoniés susmentionnés. »

— Séparation du zinc et du nickel. Note de M. H. Baubigny, présentée par M. Troost. Continuation des études de l'auteur, fort importantes pour l'analyse chimique et révélation de réactions dont les chimistes étaient loin de se douter.

— Sur la chaleur de formation du bichromate d'aniline. Note de MM. Ch. Girard et L. L'Hote, transmise par M. Peligot.

« Dans une note précédente (*Comptes rendus*, 13 juin 1887, et *Moniteur scientifique*, juillet 1887, p. 871), nous avons dit qu'on pouvait facilement préparer le bichromate d'aniline en faisant réagir, dans des conditions qui ont été précisées, le bichromate de potasse sur le chlorhydrate d'aniline. Pour compléter ces recherches, il nous a paru intéressant d'étudier les conditions thermiques de la formation de ce sel.

« A cet effet, nous avons préparé deux solutions, l'une de chlorhydrate d'aniline pure, en mélangeant volumes équivalents d'aniline en solution aqueuse et d'acide chlorhydrique, l'autre de bichromate de potasse obtenue suivant des proportions équivalentes.

« Le problème à résoudre comportait les questions suivantes : 1° le chlorhydrate d'aniline est-il un sel défini ? 2° ce sel se dégage-t-il de la chaleur lorsqu'il est mélangé avec l'eau, c'est-à-dire l'équilibre thermique est-il changé lorsqu'on dilue la solution ? 3° quelle est la chaleur dégagée par le bichromate de potasse ?

« Le chlorhydrate d'aniline, obtenu comme nous l'avons dit avec des solutions d'acide et de base, de manière à avoir 1/20 d'équivalent dissous dans 200 grammes d'eau, a été mélangé avec un volume d'aniline égal à celui qui entrait dans sa préparation. Dans ces conditions, on a observé un échauffement appréciable du thermomètre qui peut être traduit par 1/10 de calorie.

« La même expérience, répétée en mélangeant le chlorhydrate d'aniline avec l'eau pure, ayant donné le même résultat, nous sommes amenés à conclure que le chlorhydrate d'aniline est un sel défini, l'eau n'étant pas susceptible de le dissocier.

« En mélangeant l'acide chlorhydrique à l'aniline (préparation du chlorhydrate d'aniline), la chaleur de formation observée correspond à 7 cal., 40, chiffre conforme à celui qui a été publié (*Annuaire du Bureau des Longitudes*, p. 656 ; 1886).

« En mélangeant le chlorhydrate d'aniline et le bichromate de potasse, on constate un abaissement de température très faible et inférieur à 1/10 de calorie. Deux expériences ont accusé 0 cal., 038 et 0 cal., 041. Comme, d'autre part, il faut tenir compte de la chaleur de dilution du chlorhydrate d'aniline, qui diminue d'autant le nombre trouvé, il est nécessaire d'admettre que le bichromate de potasse, en réagissant sur le chlorhydrate d'aniline, absorbe un peu plus de 0 cal.,10. Ce chiffre concorde avec ceux qui ont été donnés pour la chaleur de formation des chromates et des chlorures. En effet, la potasse, en se combinant avec l'acide chromique pour former le bichromate, dégage 13 cal., 50, et avec l'acide chlorhydrique 13 cal.,70 ; d'où une différence de 0 cal.,20 sensiblement égale à celle que nous avons observée.

« On peut affirmer que le bichromate de potasse réagit sur le chlorhydrate d'aniline en liqueur diluée, et que la chaleur de formation du bichromate d'aniline est légèrement plus faible que celle du chlorhydrate. En effet, trois expériences faites directement avec l'acide chromique et l'aniline en quantités équivalentes, de manière à former le bichromate, ont donné 7 cal.,16, 7 cal.,18 et 7 cal.,23, soit en moyenne 7 cal., 20, qui s'éloigne de la chaleur de formation du chlorhydrate d'aniline de 0 cal.,20, chiffre égal à la différence de chaleur de formation, du bichromate et du chlorure de potassium.

— Combinaisons alcooliques du glycolalcoolate de soude. Note de M. de Forgrand, présentée par M. Berthelot.

— Sur la fonction acétonique du nitro-camphre, sur sa chlorhydration et sa polymérisation. Note de M. P. Cazeneuve, présentée par M. Friedel.

Pauvre camphre ! il en voit de dures avec nos chimistes.

— Sur le dosage de l'azote organique par la méthode de M. Kjeldahl. Note de MM. E. Aubin et Alla, présentée par M. Schlœsing. — Après l'attaque, la défense.

« Dans la séance du 7 janvier 1889, M. L'Hôte a appelé l'attention de l'Académie sur l'emploi de la méthode de M. Kjeldahl pour le dosage de l'azote organique. Il ressort des chiffres publiés par ce chimiste que les résultats obtenus par cette méthode sont erronés et inférieurs à ceux que donne le procédé de MM. Will et Warrentrapp. Nous ne sommes pas de cet avis ; au contraire, toutes les vérifications auxquelles nous avons soumis le procédé danois nous prouvent qu'il offre toutes garanties. »

Les auteurs le prouvent comme, de son côté, l'a prouvé M. L'Hôte dans un sens opposé, et voici leurs conclusions :

« Conclusions : 1° la méthode de Kjeldahl donne toute sécurité et toute précision. Les résultats qu'elle fournit sont égaux, sinon supérieurs, à ceux du procédé à la chaux sodée ; 2° la matière organique est complètement transformée pendant l'attaque et tout l'azote se retrouve à la fin de l'opération sous forme ammoniacale ; 3° les liqueurs sulfuriques obtenues sont toujours limpides et incolores ; 4° il n'y a pas de perte d'ammoniaque pendant le cours des opérations. »

— Remarques sur les partitions frontales de la scolopendre. Note de Dom B. Rimelin, présentée par M. Duchartre.

— Les tumeurs à bacilles de l'olivier, comparées à celles du pin d'Alep. Note de M. Ed. Prillieux, présentée par M. Duchartre.

— Les Blattes de l'époque houillère. Note de M. Charles Brongniart, présentée par M. Blanchard.

— Sur l'extension du système métrique, le développement du système monétaire conformes ou concordants et le mouvement de la circulation monétaire fiduciaire, dans les divers États du monde civilisé. Note de M. de Malarce, présentée par M. Faye.

— Les salicylates des crésols. Note de M. H. Nencky, présentée par M. Bouchard.

« L'article publié dans les *Comptes rendus* (1) et dans lequel M. Lowenthal, se fondant sur ses expériences avec les bacilles du choléra, recommande l'emploi du salol, me détermine à communiquer ce qui suit.

« Par un procédé analogue à celui qui est employé pour la préparation du salol, on peut, avec les crésols, préparer trois salicylates isomères. Ces corps, bien cristallisables, sont insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool froid. Le point de fusion est à 35° pour le salycilate d'orthocrésol, à 74° pour celui de métacrésol et à 39° pour celui du paracrésol. Ces corps répandent une odeur agréable, rappelant celle du salol, mais plus faible. L'éther de l'orthocrésol produit sur la langue et le palais une très légère sensation de brûlure, tandis que celui du paracrésol est absolument insipide.

« Dans l'organisme, et cela non seulement par le pancréas, mais aussi par les autres organes, par exemple par les muscles, ces corps sont décomposés en leurs constituants. D'après des expériences faites jadis dans mon laboratoire, les crésols possèdent les mêmes propriétés antiseptiques que le phénol, et par cela même les salicylates de crésol ont, comme antiseptiques, la même valeur que le salol.

« Le paracrésol, produit de la décomposition du salicylate dans l'organisme, est éliminé en grande partie combiné à l'acide sulfurique, en partie aussi oxydé à l'état d'acide parabenzoïque. Outre leur goût peu prononcé, la facilité avec laquelle ils se pulvérisent, leur point de fusion moins élevé, les salicylates des crésols ont encore sur le salol l'avantage d'être inoffensifs. Il a pu être administré en vingt-quatre heures à un chien pesant 16 kilog., *in refracta dosi* à 4 gr., 16 gr. de salicylate de paracrésol, sans qu'il en soit résulté pour cet animal d'autre inconvénient qu'un léger malaise passager. Ces substances sont également très bien supportées par l'homme. D'après les premiers essais, faits dans la clinique du professeur Sahli avec des salicylates des crésols provenant de la fabrique du Dr F. de Heyden, successeur, à Radebeul, près Dresde, l'effet de ces substances dans le rhumatisme articulaire et les affections de la vessie serait le même que celui du salol.

« L'emploi du salol dans le choléra avait déjà été recommandé par M. Sahli dans sa première publication. D'après mes expériences physiologiques pour ce cas, où il s'agit, pour ainsi dire, de submerger l'organisme et plus spécialement le tube digestif avec une substance à la fois antiseptique et inoffensive, je crois le salicylate d'orthocrésol ou de paracrésol encore plus indiqué que le salol. Ces éthers étant facilement décomposés en leurs constituants et l'acide salicylique pas plus que le phénol ou les crésols n'étant des corps indifférents, il sera néanmoins bon d'user de prudence dans l'administration de ces substances chez le malade. »

Séance du 11 février. — M. le Président communique une lettre de M. René Benoît, qui annonce la perte que la science vient de faire dans la personne de M. Broch, correspondant de l'Académie pour la section de mécanique et directeur du bureau international des poids et mesures.

— M. Ch.-Ed. Guillaume s'est fait l'interprète des regrets que laisse M. Broch parmi ses confrères, qui l'estimaient tout particulièrement, dans une biographie improvisée que publie la *Nature*, avec un beau portrait de l'auteur, dans son numéro du 16 février dernier. Nous en extrayons les passages suivants :

« M. Jacob Broch naquit à Friedrikostad, le 24 janvier 1818. En 1835, il entra à l'Université de Christiania, où il se livra avec ardeur à l'étude des mathématiques. En 1840, il obtint, de son gouvernement, une bourse de voyage, grâce à laquelle il put suivre, pendant deux ans, les cours des professeurs célèbres de l'étranger. Il se rendit d'abord à Paris, où il fut élève de Couchy et de Babinet; son premier mémoire, sur une classe d'intégrales transcendantes, fut très remarqué par ses illustres maîtres. Après

(1) *Comptes rendus*, t. 107, p. 1169, et *Moniteur scientifique*, p. 217.— Lire aussi, à ce sujet, la note de M. Cornil, *Bulletin de l'Académie de médecine*, 5 février, p. 157.

avoir passé quelques temps à l'Université de Berlin, il étudia la physique mathématique sous la direction de Jacobi, Richelot et Neumann, qui illustraient alors l'Université de Kœnigsberg. Devenu collaborateur de Dove, à la rédaction du *Répertoire de Physique*, il publia de 1844 à 1846 divers mémoires devenus classiques, sur le mouvement ondulatoire, la propagation de la lumière et la polarisation rotatoire du quartz.....

« La Norvège vient de perdre un de ses illustres enfants et la France, dans laquelle il avait de si profondes attaches, consacrées par les titres de membre correspondant de l'Académie des sciences et la croix de grand-officier de la Légion d'honneur, s'associe au deuil de cette nation sympathique, deuil qui est aussi le sien. »

— Sur la déperdition d'azote gazeux pendant la décomposition des matières organiques; par M. Th. Schlœsinc (*suite*). L'auteur annonce qu'il continue de nouvelles recherches.

— Nouvelles recherches démontrant que la toxicité de l'air expiré ne dépend pas de l'acide carbonique. Note de MM. Brown-Séquard et d'Arsonval.

« Dans trois communications que nous avons eu l'honneur de faire à l'Académie en novembre 1887, 9 et 16 janvier 1888, nous avons montré d'abord les relations qui existent entre la tuberculose pulmonaire et l'air sortant des poumons de l'homme et des mammifères domestiques, ensuite la puissance toxique d'une ou de plusieurs substances provenant des poumons. Des recherches nouvelles, faites surtout au commencement de l'année dernière, nous ont montré que le poison unique ou multiple, qui s'échappe avec l'air expiré, peut tuer, à faible dose, même sans être injecté directement dans le sang artériel ou veineux. Injecté sous la peau, le liquide contenant ce poison a causé la mort chez dix-sept lapins sur dix-huit qui en avaient reçu par cette voie de 16 à 44 centimètres cubes. Chez les deux tiers de ces animaux, la mort a eu lieu de douze à vingt-quatre heures après l'injection. La plupart de ces animaux avaient reçu moins de 32 centimètres cubes du liquide toxique. Le plus petit de ces lapins pesait 1750 grammes ; le plus gros, 2350 grammes.

« Même injecté dans le rectum et dans l'estomac, ce liquide peut tuer ; mais nous n'avons vu mourir que deux lapins sur sept ayant reçu de 24 à 36 grammes de ce liquide dans l'estomac.

« Cl. Bernard et Bert ont bien montré que l'on peut injecter impunément de l'eau, même en très grande quantité, dans les poumons des mammifères. Nous avons trouvé que l'injection même d'une quantité minime (de 8 à 12 centimètres cubes) d'eau provenant de la condensation des vapeurs sortant avec l'air expiré détermine la mort, en grande partie par suite d'un travail inflammatoire produit dans les poumons. C'est là, comme on le verra tout à l'heure, un des effets de la respiration d'air confiné.

« Nous avons constaté que ce n'est pas à la présence de microbes dans le liquide pulmonaire qu'est due sa toxicité, car il est tout aussi meurtrier après qu'on l'a soumis à une température de 100 degrés en vase clos que lorsqu'on l'emploie sans l'avoir préalablement chauffé à cette température. »

« Depuis près d'un an, désirant voir ce qui arriverait à des animaux recevant le poison pulmonaire tel qu'il existe dans l'air expiré et mêlé à de l'air atmosphérique pur, nous avons fait un très grand nombre d'expériences qui ont confirmé complètement ce que nous avions trouvé par d'autres modes de recherche à l'égard de ce poison. »

Suit la description des appareils employés dans ces nouvelles études.

Ce mémoire se termine ainsi :

« On se demandera si c'est bien à un poison venant des poumons qu'est due la mort des animaux dans ces expériences : la réponse est facile à donner. Les symptômes et l'état des organes qu'on observe après la mort se retrouvent dans les cas de ces individus comme dans ceux des animaux tués par une injection de poison pulmonaire dans le sang ou sous la peau. Qu'il y ait dans l'air confiné d'autres causes capables d'altérer la santé que le poison provenant des poumons, nous ne voulons pas le nier ;

mais il nous semble, par la raison que nous venons de donner, que c'est surtout, sinon exclusivement, à ce poison que la mort est due, dans notre expérience, après la respiration d'air confiné, pendant quelques jours. »

— Des abcès spirillaires ; par MM. Ar. Verneuil et Clado.

« Dans la séance du 2 septembre 1888, nous avons eu l'honneur de vous entretenir de la présence dans les abcès de différents microbes associés aux globules de pus et aux microcoques pyogènes et donnant à ces abcès un caractère spécifique. A cette époque, seize variétés étaient signalées et la liste n'était certainement pas close, car nous y avions ajouté déjà le cas très curieux d'un abcès du doigt renfermant des spirilles de la salive.

« Cette constatation tout à fait inattendue, résultat d'une auto-inoculation traumatique par transfert du microbe d'une région à une autre, nous fit songer à examiner au point de vue bactériologique le contenu des abcès en communication indirecte avec la cavité buccale ; il nous semblait possible, *à priori*, que les microbes de la salive s'engageant dans les vaisseaux lymphatiques pussent parvenir jusqu'aux ganglions et se mélanger au pus des adénites cervicales. Or nos prévisions se sont pleinement réalisées dans deux cas que nous avons récemment observés.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'une commission chargée de préparer une liste de candidats pour la place de secrétaire perpétuel devenue vacante par la démission de M. Pasteur.

Cette commission doit se composer de six membres pris dans les sections des sciences physiques et du président en exercice.

Les membres qui réunissent la majorité des suffrages sont MM. Duchartre, Daubrée, Fremy, de Quatrefages, Peligot et Charcot.

— Les Acridiens et leurs invasions en Algérie. Note de M. Kunckel d'Herculais.

« Envoyé par le Ministre de l'Instruction publique en mission en Algérie, sur la demande du Gouverneur général, j'ai été chargé de la direction du Service d'études et de destruction des Acridiens migrateurs.

« Il régnait une grande confusion sur la nature de l'espèce ou des espèces d'Acridiens qui ravagent la Colonie. Suivant l'opinion générale, on avait affaire à l'*Acridium peregrinum* des invasions de 1845, 1866, 1874. De l'examen des documents et de l'observation sur le terrain se dégagea une conclusion : si l'Algérie recevait à des intervalles plus ou moins éloignés la visite de la Sauterelle de la Bible, venant par étapes du centre africain, elle avait eu à subir à plusieurs reprises les ravages d'une autre espèce, le *Stauronotus maroccanus* Ehrenberg. On n'avait donc plus à lutter depuis 1884 avec une espèce nomade, mais avec une espèce autochtone, par cela même plus redoutable. Je me suis convaincu que les années qui ont laissé dans l'histoire de notre Colonie un triste souvenir sont celles où les invasions des deux espèces ont coïncidé (1845, 1866, 1874).

« Le *St. maroccanus* a une aire de distribution géographique immense : elle embrasse les régions montagneuses du bassin de la Méditerranée; il a commis de grands ravages en Espagne, à l'île de Chypre, en Asie Mineure, dans la Russie méridionale ; il menace actuellement la Hongrie. Dans le nord de l'Afrique, son habitat comprend toute la région montagneuse qui s'étend de l'Atlantique au golfe de Gabès, en bordure du Sahara, à travers le Maroc, l'Algérie et la Tunisie, *région permanente*, les Hauts-Plateaux, *région subpermanente*, et le Tell, *région temporaire*.

« J'ai dû me préoccuper de tracer un programme méthodique de défense. J'ai pensé qu'il était d'une importance capitale de se rendre compte de la multiplication probable des Acridiens; j'ai recommandé, à cet effet, de déterminer l'emplacement et la superficie des gisements d'œufs en les inscrivant sur des *cartes-croquis*, accompagnées de commentaires, puis sur des *cartes communales et départementales*, de manière à constituer la carte complète des pontes. Habilement secondé par le personnel de l'Administration algérienne, j'ai fait dresser la *Carte générale de prévision de l'invasion de* 1889

que je présente à l'Académie. Les gisements d'œufs couvrent au moins 150,000 hectares.

« Les Alouettes et les Étourneaux sont de grands destructeurs des œufs ; la chasse des Alouettes, que l'on expédiait par chargements sur Marseille, a été interdite. J'ai reconnu que le *Ver* qui dévore les œufs dans les coques ovigères est la larve d'un Insecte diptère de la famille des Bombylides ; des gisements en renferment 10, 20, 30 et jusqu'à 50 pour 100. J'ai découvert d'autres larves de diptères, de la famille des Muscides, s'attaquant aux Acridiens eux-mêmes et les faisant périr ; j'ai trouvé dans les coques des larves de Cantharidiens et j'ai pu ainsi vérifier les belles observations faites en Amérique par M. Riley, observations si importantes au point de vue de la phylogénie des Insectes coléoptères.

« Les Champignons jouent un rôle destructeur des plus puissants et je me suis assuré que, dans certains gisements, 70 pour 100 des œufs avaient été atteints, et que dans d'autres 100 pour 100 avaient été anéantis. J'ai vérifié l'exactitude des observations des naturalistes russes Metschnikoff et Krassiltschick, qui démontrent que l'arrêt subit des invasions des Acridiens est dû au développement des Cryptogames parasites des œufs.

« Quels que soient les excellents effets des causes naturelles de destruction, ils sont malheureusement insuffisants.

« Le ramassage des coques ovigères a été pratiqué d'août jusqu'à la fin de décembre pour venir en aide aux Arabes menacés de la famine ; il a permis de récolter 10,666 mètres cubes de coques. Le labourage produit d'excellents effets ; j'en ai découvert le motif : par le bouleversement des gisements, on dérange la situation normale des coques ovigères ; les jeunes Acridiens sont alors mis dans l'impossibilité de soulever l'opercule qui ferme leur demeure.

« Dans tous les pays qui ont à souffrir de l'invasion des Acridiens, on est unanime à concentrer tous les efforts en vue de la destruction des jeunes. J'ai été chargé de mettre en pratique les procédés de destruction qui avaient permis aux Anglais de débarrasser l'île de Chypre de ses ennemis, procédés que j'avais préconisés dès 1886. 6,000 appareils cypriotes, de 50 mètres de longueur et de $0^m,85$ de hauteur, en toile de cretonne avec bande de toile cirée de $0^m,10$ opposant au passage des Acridiens une surface glissante infranchissable, sont en cours de fabrication, soit 300 kilomètres de barrages mobiles.

« Toutes les mesures de prévoyance sont donc prises en vue de résister à l'invasion en 1889. »

— La Société Gay-Lussac annonce à l'Académie la formation d'un Comité chargé de présider à l'érection d'une statue à Gay-Lussac sur l'une des places publiques de la ville de Limoges.

— Observations de la nouvelle planète, découverte le 8 février 1889 à l'Observatoire de Nice. Note de M. Charlois, présentée par M. Faye.

— Des fonctions thêta sur la surface générale de Riemann. Note de M. Félix Klein, présentée par M. Hermite.

— Sur les réductions du problème des douze corps qui conservent certaines distances mutuelles. Note de M. Andrade, présentée par M. Maurice Lévy.

— Sur les spectres d'absorption de l'epidote. Note de M. Henri Becquerel.

— Sur l'électrolyse. Note de MM. Violle et Chassagny, présentée par M. Mascart.

— Sur les observations actinométriques faites à Kief. Note de M. R. Savelief, présentée par M. Janssen.

— Remarques sur les observations de M. R. Savelief, par M. A. Crova.

— Sur quelques réactions des chlorures ammoniés de mercure. Note de M. G. André, présentée par M. Berthelot (*suite*).

— Sur le bismuth amorphe. Note de M. F. Hérard, présentée par M. Troost.

« En appliquant au bismuth la méthode dont je m'étais servi pour obtenir l'antimoine amorphe (1), j'ai réussi à préparer le bismuth amorphe.

« Le bismuth pur cristallisé est chauffé au rouge vif dans un courant d'azote pur; des vapeurs verdâtres s'élèvent au-dessus de la nacelle et sont entraînées dans les parties moins froides, où elles se condensent sous forme d'une poussière grisâtre. Vue au microscope, cette poussière présente la forme de petites sphères réunies en chapelets, semblables à celles de l'antimoine et de l'arsenic amorphes.

« De même que pour l'antimoine, la présence de l'azote est nécessaire; des courants d'autres gaz, tels que l'hydrogène et l'oxyde de carbone, ne m'ont donné aucun résultat, Les chiffres de mes analyses sont 99,5 à 99,7 pour 100 de bismuth; en prenant la moyenne, nous trouvons 99,6 pour 100 de bismuth. Les 0,4 pour 100 qui restent sont de l'oxygène.

« En effet, si nous chauffons la poudre grisâtre dans un courant d'hydrogène, elle perd 0,4 pour 100 de son poids et il se forme une quantité d'eau correspondante.

« Cette poudre est donc un mélange de bismuth et d'oxyde de bismuth.

« Ce fait pourrait expliquer le point de fusion, qui est de 410° au lieu de 247° pour le bismuth cristallisé; mais il ne suffit pas pour expliquer la densité trouvée, qui est de 9,483, la densité d'un mélange de bismuth et d'oxyde correspondant à la poudre grise étant de 9,665. Il est donc probable que nous avons affaire à du bismuth amorphe.

« L'état extrême de division dans lequel le bismuth amorphe se trouve le rend plus sensible aux réactifs que le bismuth cristallisé. Ainsi, dans l'acide azotique, l'attaque est tellement rapide qu'il disparaît instantanément. »

— Sur le peroxyde de titane. Note de M. Lucien Lévy, présentée par M. L. Troost.

— Synthèses opérées à l'aide de l'éther cyanosuccinique. Note de M. L. Barthe, présentée par M. Berthelot.

— Action du brome sur l'acide aconitique et sur l'acide carballylique. Note de M. E. Guinochet, présentée par M. Troost.

— Sur un phénol nitré isomérique avec le nitro-camphre *a*. Note de M. P. Cazeneuve, présentée par M. Friedel.

— Sur l'hypoderme et le système nerveux périphérique des gordiens. Note de M. A. Villot, présentée par M. Blanchard.

— Sur la région tigellaire des arbres. Note de M. Léon Flot, présentée par M. Duchartre.

— Découverte d'une nouvelle station quaternaire dans la Dordogne. Note de M. Émile Rivière, présentée par M. de Quatrefages.

— Recherches sur les microbes de l'estomac à l'état normal et leur action sur les substances alimentaires. Note de M. J.-E. Abelous, présentée par M. Schützenberger.

« I. J'ai entrepris, dans le laboratoire de M. le professeur Lannegrace, une série de recherches sur les microbes que l'on trouve normalement dans l'estomac, en dehors de tout état pathologique : les résultats que j'ai obtenus concernant l'action de ces bactéries sur quelques substances alimentaires concordent parfaitement avec l'opinion de MM. Pasteur et Duclaux sur l'importance du rôle des microbes dans la digestion.

« Les microbes que je signale ont été trouvés avec une très grande fréquence dans le produit du lavage de mon propre estomac à jeun. Ce lavage était opéré avec toutes les précautions voulues pour me mettre à l'abri de toute contamination extérieure : stérilisation préalable de l'appareil de lavage et désinfection de la bouche et du pharynx par le sublimé.

« J'ai isolé et cultivé les micro-organismes sur les milieux nutritifs solides usités :

(1) *Comptes rendus*, 13 août 1888, et *Moniteur scientifique*, septembre, p. 1131.

gélatine et gélose peptonisés et glycérinés, pomme de terre, sérum gélatinisé, bouillon neutre et acidifié à 1/1000.

« II. J'ai pu ainsi isoler seize espèces de microbes, dont sept connues, qui sont: 1° la *Sarcina ventriculi;* 2° le *Bacillus pyocyaneus;* 3° le *Bacterium lactis ærogenes;* 4° le *Bacillus subtilis;* 5° le *Bacillus mycoïdes;* 6° le *Bacillus amylobacter*; 7° le *Vibrio rugula*.

« Les neuf autres espèces, que je n'ai trouvées décrites nulle part, sont désignées par les lettres A, B, C, D...; elles comprennent un coccus et huit bacilles. Après avoir étudié les formes, les dimensions, le mode de reproduction de ces divers microbes, les caractères de leurs cultures dans les divers milieux, j'ai cherché à connaître leur degré de résistance à l'action d'un suc gastrique artificiel (eau, 1000; HCl, 1 gr. 7). J'ai trouvé que la durée de cette résistance de tous ces micro-organismes dépassait largement la durée moyenne de la digestion stomacale, surtout quand les cultures étaient riches en spores. Enfin, j'ai étudié la façon dont se comportent les bactéries dans un milieu privé d'air, et j'ai vu que dix de ces micro-organismes se développaient d'une façon plus ou moins luxuriante à l'abri de l'air; ce sont des anaérobies facultatifs.

« III. En dernier lieu, j'ai étudié l'action de chacun de ces microbes sur diverses substances alimentaires stérilisées (lait écrémé, albumine de l'œuf coagulée, fibrine, gluten, lactose, sucre de canne, glucose, empois d'amidon. Puis j'ai expérimenté l'action de tous ces micro-organismes à la fois sur chacune de ces substances alimentaires.

« Voici les résultats généraux de ces recherches :

Lait...............	3 microbes peptonifient la caséine sans coaguler le lait. 9 coagulent le lait ou précipitent la caséine et la redissolvent ensuite assez rapidement. 4 coagulent le lait et ne redissolvent pas le coagulum.

« La coagulation du lait est tantôt due à une présure, tantôt à la formation d'acide lactique.

Albumine.........	5 microbes la dissolvent rapidement et complètement. 5 la dissolvent en partie seulement.
Fibrine............	4 la dissolvent complètement et rapidement. 6 l'attaquent bien, mais ne peuvent la dissoudre complètement. 2 l'attaquent faiblement.
Gluten.............	2 le dissolvent assez rapidement et totalement. 3 complètement, mais lentement. 4 lentement et partiellement.
Lactose...........	8 le transforment rapidement en acide lactique. 2 lentement et faiblement.
Sucre de canne.....	3 l'intervertissent rapidement. 4 plus faiblement. 1 très faiblement.
Glucose............	6 forment à ses dépens des quantités notables d'alcool. 5 de faibles quantités ou des traces.
Amidon...........	5 fluidifient et saccharifient rapidement l'empois d'amidon. 3 le saccharifient partiellement. 5 ne forment à ses dépens que des traces de glucose.

« Quand on fait agir tous ces microbes à la fois sur un aliment, l'attaque est très vive; il se produit un dégagement de gaz abondant, surtout dans l'attaque des hydrocarbonés. Dans ces conditions, la transformation des substances azotées donne lieu à la production d'une odeur infecte, véritablement fécaloïde.

« L'action des microbes se ralentit et finit même par cesser, par suite de l'accumulation de produits acides. Quand le milieu est additionné de craie, l'action se poursuit beaucoup plus régulièrement.

L'action des microbes se traduit non seulement par la formation de peptones, de glucose ou d'alcool, mais aussi par l'apparition de produits de transformation plus avancée (leucine, tyrosine, acides gras, composés ammoniacaux).

« *Conclusions.* — 1° On trouve dans l'estomac, à l'état normal, des microbes assez

nombreux. Ceux que j'ai pu isoler résistent bien à l'action d'un liquide assez fortement acide. Plusieurs peuvent vivre sans air.

« 2° Tous ces microbes exercent, *in vitro*, une action plus ou moins rapide, plus ou moins énergique, sur plusieurs substances alimentaires.

3° Me basant sur le temps minimum nécessaire, *in vitro*, pour la transformation de quantités appréciables de matière alimentaire, je pense que le vrai théâtre de l'action de ces microbes n'est pas l'estomac, mais l'intestin, le séjour des aliments dans l'estomac étant trop court.

« 4° Entraînés dans l'intestin avec le chyme, ces microbes doivent jouer un rôle important dans la digestion, puisque, *in vitro*, c'est-à-dire dans des conditions défavorables, beaucoup d'entre eux décomposent rapidement les substances alimentaires. »

SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT

Nous extrayons du bulletin de décembre qui paraît aujourd'hui (31 décembre) l'extrait suivant de la séance du 28 décembre :

Distribution des prix et médailles.

Grande médaille des Arts économiques. — M. Raymond lit un rapport sur les titres de M. E. Baudot, ingénieur des télégraphes, à la grande médaille des Arts économiques à l'effigie d'Ampère.

Prix Fourcade de 800 *francs pour les ouvriers de fabriques de produits chimiques.* — Sur le rapport de M. Fourcade, ce prix est décerné à M. Jacques Wallach, qui compte quarante-sept ans de service comme ouvrier à l'usine Lefranc (fabrique de couleurs et vernis, à Issy, Seine).

Prix de 3,000 *francs pour un clapet de retenue de vapeur.* — Sur le rapport de M. Hirsch, ce prix est décerné à M. L. Labeyrie, garde-mines principal, à Paris.

Des médailles d'argent sont accordées à M. Carette, à Hamegicourt (Aisne), et à MM. Lethuillier et Pinel, ingénieurs mécaniciens à Rouen.

Prix de 3,000 *francs pour une étude des propriétés de métaux ou alliages d'un usage courant.* — Sur le rapport de M. Le Chatelier, ce prix est décerné à M. Osmond, ingénieur à Paris.

Prix de 3,000 *francs pour une étude d'un procédé industriel dont la théorie est encore imparfaitement connue.* — Sur le rapport de M. Le Chatelier, un prix de 1500 francs est accordé à M. Candlot, ingénieur chimiste de la Société des ciments français de Boulogne-sur-Mer.

Prix de 1000 *francs pour l'utilisation de résidus de fabrique.* — Sur le rapport de M. de Luynes, ce prix est décerné à M. Kolb, directeur des établissements Kuhlmann, à Lille.

Prix de 4,000 *francs pour une publication utile à l'industrie chimique ou métallurgique.* — Sur le rapport de M. Aimé Girard, un prix de 1000 francs est accordé à M. Marx, malteur à Marseille.

Prix de 1500 *franes pour les progrès réalisés dans le soufflage du verre, principalement pour les appareils scientifiques ou industriels.* — Sur le rapport de M. de Luynes, ce prix est décerné à M. Alvergniat, à Paris.

Prix de 2,000 *francs pour la meilleure étude sur les cultures et le climat de l'Algérie.*

— Sur le rapport de M. Boitel, ce prix est décerné à M. Charles Milliau, propriétaire à Aïn-N'Sar, près d'Alger.

Prix de 1000 *francs pour la meilleure organisation des champs de démonstration.* — Sur le rapport de M. Risler, ce prix est partagé de la manière suivante : 600 francs sont accordés à M. Magnien, professeur d'agriculture à Dijon; 400 francs à M. Allard, professeur d'agriculture à Vesoul. Une médaille d'or est décernée à M. Marcel Vacher, propriétaire à Montmarault (Allier).

M. le président procède ensuite à la distribution des médailles d'or, de platine, d'argent et de bronze, accompagnées de la lecture des extraits des divers rapports qui ont motivé ces récompenses.

9 médailles d'or, 4 de platine, 11 d'argent et 10 de bronze, sont distribuées dans cette séance.

Parmi les médailles d'or, nous remarquons, parmi les arts chimiques qui nous intéressent surtout : MM. Milliau, sur le rapport de M. Muntz, pour un procédé pour reconnaître les falsifications de l'huile d'olive (ce rapport n'est pas encore publié). — Schlumberger (1), rapport de M. Bérard pour ses papiers et encres de sûreté.

En plus de toutes ces médailles bien justifiées, la Société d'encouragement a distribué 37 médailles d'encouragement aux contremaîtres et ouvriers de diverses fabriques ou grands magasins. Cette œuvre de moralisation est une de ses meilleures institutions.

PÉTROLE SOLIDIFIÉ.

Dans la séance du 14 décembre de la Société d'encouragement, M. Brack présente à la Société un procédé de solidification des huiles de pétrole brutes ou raffinées, par MM. Terrier et Mercier, rue Gay-Lussac, 24. — Le pétrole solide peut être obtenu sous un grand nombre de formes; mais celle qui rendrait son emploi plus facile serait la forme de la briquette. Sa dureté est suffisante. Il ne s'enflamme plus spontanément dans toutes ses parties, mais seulement au contact de la flamme. Il brûle avec facilité; sa valeur calorifique obtenue par sa combustion est trois fois plus grande que celle de la houille et laisse peu de résidus. Le pétrole solide obtenu ne peut plus se liquéfier à nouveau, à moins d'être porté à une température voisine de 100° centigrades. Il est susceptible d'une très grande compression, et sa solidification ne modifie en rien ses propriétés; elle n'est pas non plus un obstacle à sa rectification.

Le pétrole peut être solidifié au sortir des sources, à l'endroit même où il a été recueilli. Le prix de revient pour sa solidification est relativement minime; il faut calculer 10 francs environ par 100 kilogrammes de pétrole solidifié.

M. Brack fait ressortir les avantages de ce nouveau produit, qui sont de supprimer les dangers d'explosion et d'inflammation, de faciliter le transport très coûteux des huiles de ce genre et de permettre leur application facile et économique dans le chauffage des machines à vapeur fixes ou mobiles.

---

(1) Dans sa séance du 23 novembre, M. Bérard fait, au nom du Comité des arts chimiques, un rapport sur les papiers et les encres de sûreté, présentés par M. Schlumberger, chimiste, rue Bausset, 1.

M. Schlumberger a soumis au jugement de la Société des papiers qui se fabriquent régulièrement et se vendent avec succès à un prix qui n'est que de 15 pour 100 supérieur aux prix ordinaires, et qui sont destinés à déjouer les tentatives frauduleuses. Cet inventeur a préparé aussi des encres : encres à écrire, à copier, à oblitérer, qui résistent aux agents chimiques les plus énergiques.

Le Comité des arts chimiques estime qu'il y a lieu de remercier M. Schlumberger de sa très intéressante communication et de voter l'impression du présent rapport (ce rapport n'est pas encore publié).

CHOIX DE BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES ET SUR CEUX QUI S'Y RAPPORTENT

Année 1888. — août.

ARTS CHIMIQUES.

PRODUITS CHIMIQUES.

— 190727. — 22 mai 1888, Cooper, représenté par Mennons jeune, boulevard des Capucines, 24, Paris. — Nouveau produit antiseptique on désinfectant.

— 190745. — 23 mai 1888, Suilliot et Raynaud, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, 21, Paris. — Procédé de fabrication industrielle de l'iodoforme et son application à l'extraction de l'iode des soudes de varech, des eaux mères de nitrate de soude et autres produits iodés.

— 190770. — 24 mai 1888, Knoop, représenté par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Réservoir pour l'acide carbonique liquide.

— 190883. — 29 mai 1888, Claus, Sulman et Berry, représentés par la Société Matray et Ce, boulevard Henri-IV, 31, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de la soude au moyen du procédé à l'ammoniaque.

— 190978. — 2 juin 1888, Vrazil, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris.—Perfectionnements dans les appareils à évaporer, distiller et condenser dans le vide.

— 191028. — 5 juin 1888, Lefmann, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'acide carbonique et la magnésie lourde.

— 191061. — 7 juin 1888, Société Dahl et Ce, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de préparation d'une thioparatoluidine sulfonée.

— 191078. — 2 juin 1888, Herberts, représenté par Freydier-Dubreul et Janicot, rue de l'Hôtel-de-Ville, 31, à Lyon. — Nouveau procédé de récupération par l'emploi du sulfure de baryum, de l'acide chlorhydrique, du protochlorure de fer ou de ses lessives, soit à l'état d'acide chlorhydrique, soit à l'état de chlorure de baryum, et cela avec production simultanée de sulfure de fer et de sulfate de baryte.

— 191116. — 9 juin 1888, Société du « traitement des quinquinas », représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Fabrication d'un noir végétal décolorant, dit *Noir Armet.*

— 191152. — 11 juin 1888, Dupont, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé d'extraction de la zircone.

— 191192. — 13 juin 1888, Société A.-R. Villain fils et Ce, représentée par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 145, Paris. — Malaxeur à superphosphate.

— 191237. — 15 juin 1888, Legrand, représenté par la Société Matray et Ce, boulevard Henri-IV, 31, Paris. — Tissu membraneux imperméable.

— 191281. — 16 juin 1888, Van der Ploeg et la Société Langen et Hundhausen, représentés par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Procédé pour la séparation de l'albumine végétale des solutions aqueuses.

MATIÈRES COLORANTES, ENCRES.

— 190992. — 4 juin 1888, Société Marchal, Falck et Cᵉ, représentée par Danzer, rue Pascal, 40, Paris. — Production d'un noir d'aniline inverdissable et indégorgeable sur fils de coton et fils d'Écosse.

— 191151. — 11 juin 1888, Société Dahl et Cᵉ, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Production de nouvelles matières colorantes violettes.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIBLES.

— 190726. — 22 mai 1888, Fitch, représenté par Mennons jeune, boulevard des Capucines, 24, Paris. — Perfectionnements dans les composés explosifs.

191317. — 19 juin 1888, Société générale de dynamite, représentée par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris.— Boîte étanche destinée à renfermer des explosifs.

CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMERIE.

— 190772. — 24 mai 1888, Société John Casthelaz, Bruère et Cᵉ, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, 10, Paris. — Emploi des oxalates métalliques dans la fabrication des huiles cuites, des siccatifs, des vernis, etc.

— 190894. — 30 mai 1888, Haehl, représenté par Seiller, rue Duméril, 27, Paris. Autoclave pour la séparation de la glycérine des corps gras neutres, application de la moria dans l'intérieur des autoclaves.

— 190988. — 29 mai 1888, Homo et Paquereau, le premier rue Paul-Bert, 20, le second rue de l'Oisellerie, 10, à Angers. — Fabrication d'un produit dit *Savon benzine.*

— 191336. — 22 juin 1888, Cuvillier, à Arras. — Système de presse à l'huile.

ESSENCES, RÉSINES, CIRES, CAOUTCHOUC.

— 190742. — 26 mai 1888, Pradère, représenté par Brocard, rue Ferrandière, 44, Lyon. — Application de matières balsamiques, antiseptiques, microbicides, etc., au caoutchouc naturel ou vulcanisé.

— 191236. — 15 juin 1888, Mouriot (dame), avenue de Versailles, 120, Paris. — Cire liquide destinée à cirer les parquets et les meubles.

SUCRE.

— 190833. — 26 mai 1888, Kyll, représenté par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Perfectionnements apportés dans la cuisson et la saccharification des tubercules.

— 190936. — 31 mai 1888, Jelinek et Taussig, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de diffusion d'un nouveau genre.

— 191228. — 14 juin 1888, Bréhier et Tulbot, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de précipitation de sucre au moyen d'une base en présence de l'acide carbonique sous pression.

BOISSONS.

— 190791. — 25 mai 1888, Compagnie générale des eaux gazeuses, représentée par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Perfectionnements dans la préparation des eaux gazeuses minérales ou autres eaux potables.

— 191105. — 9 juin 1888, Pedro da Costa, représenté par Pieplu, rue Brézin, 18, Paris. — Procédé de fabrication par pression, filtration et évaporation, d'un jus de citron concentré, dénommé *A. Floral Porto.*

— 191146.— 4 juin 1888, Jericka et Eggimann, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouvelle méthode de clarification de la bière, du vin et d'autres liquides fermentescibles.

— 191193. — 13 juin 1888, Reihlen, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé de fabrication et de traitement des boissons gazeuses ou mousseuses dans des vases de bois.

VIN, ALCOOL, ÉTHER, VINAIGRE.

— 190914. — 30 mai 1888, Warenzoff et de Stempel, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé d'épuration chimique de flegmes.

— 190951. — 1er juin 1888, Barbe, boulevard Richard-Lenoir, 126, Paris.— Système de fabrication automatique des vinaigres de vin, de cidre, de bière, de mélanges alcooliques, de fruits, etc.

— 191253. — 31 mai 1888, Mathieu, à Constantine (Algérie). — Appareil et procédé de recherche de la fraude dans la coloration des vins.

— 191004. — 4 juin 1888, Société française des alcools purs, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris.— Appareil propre à la séparation des liquides à points d'ébullition différents.

SUBSTANCES ORGANIQUES, ALIMENTAIRES ET AUTRES, ET LEUR CONSERVATION.

— 190732. — 22 mai 1888, Salzer, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé pour conserver la viande et autres aliments.

— 190778. — 24 mai 1888, Matcovich et Grossich, représentés par Fayollet, rue de Turbigo, 43, Paris. — Procédé chimique technologique pour la préparation de papier aseptique et antiseptique.

— 191042. — 6 juin 1888, de Glaubiez, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Conservation et désinfection des matières putrescibles par l'emploi des fluosels.

— 191067. — 7 juin 1888, Flamme Muink, représenté par Franz Muink, rue du Faubourg Poissonnière, 72, Paris. — Système de conservation des crèmes et confitures glacées.

— 191120. — 9 juin 1888, Ckiandi, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Application nouvelle des odeurs produites par des corps gras chauffés à de hautes températures pour découvrir instantanément, au moyen de petits appareils portatifs, les fraudes commises dans la composition des beurres livrés à la consommation.

— 191198. — 13 juin 1888, Bastien, rue de la Glacière, 95, Paris. — Système de conservation des beurres pendant les chaleurs, appliqué à la vente au détail.

— 191252. — 29 mai 1858, Debono (les sieurs), à Philippeville (Constantine). — Conservation des produits alimentaires par le froid.

AGRICULTURE.

ENGRAIS ET AMENDEMENTS.

— 190966. — 25 mai 1888, Michelon, rue des Chalets, 66, à Toulouse. — Liquide destiné à la destruction de la pyrale et du phylloxera.

ARTS TEXTILES.

TEINTURE, APPRÊT ET IMPRESSION, PAPIER PEINT.

— 190719. — 22 mai 1888, Hermier, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Genre de papier imperméable, dit *Papier rocher*, et appareils de fabrication qui s'y rapportent.

— 190741. — 26 mai 1888, Bollaert, cours Gambetta, 133, Lyon. — Nouveau produit, dit *Gomme lyonnaise*.

— 190741. — 24 mai 1888, Monnot, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé d'imperméabilisation des tissus confectionnés ou en pièces.

MINES ET MÉTALLURGIE.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER.

— 190841. — 28 mai 1888, de Overbeck, représenté par Dumas, rue Saint-Georges, 29, Paris. — Appareil perfectionné pour l'extraction électrolytique des métaux alcalins ainsi que du magnésium.

— 191204. — 13 juin 1888, Brin, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveau système d'aluminiumage des métaux de plusieurs natures au moyen d'un émail réducteur combiné et donnant de l'aluminium en produisant des alliages complets.

— 191205. — 13 juin 1888, Brin, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveau procédé de fabrication des bronzes et autres alliages d'aluminium.

CUIRS ET PEAUX.

— 190999. — 4 juin 1888, Rhodes, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23. — Procédé de tannage rapide.

PAPETERIE.

— 191098. — 8 juin 1888, Weisshuhu, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de la cellulose et de la laine de bois.

— 191186. — 11 juin 1888, Société H. et C. Bache-Wüg et le sieur Drewsen, représentés par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 12, à Paris. — Perfectionnements apportés à la fabrication comme au blanchiment de la cellulose.

NOTICES DIVERSES

Solubilité du sulfite de baryum dans l'acide hydrochlorique.

Par G. Stillingfleet Johnson.

(*Chemical News*, 28 septembre 1888.)

Dans une « note sur le sulfite de baryum », publiée par la « *Chemical News* », tome LVIII, page 128, M. E. Ratienbry Hodges conclut que le sulfite de baryum n'est pas soluble dans l'acide hydrochlorique. La preuve expérimentale de cette insolubilité est que, lorsqu'on fait passer du gaz dioxyde de soufre dans une solution de chlorure de baryum, il se forme un précipité qui est insoluble dans l'acide hydrochlorique.

Les trois expériences qui suivent jettent plus de lumière sur le sujet.

I. Une solution claire d'hydrate de baryte (eau de baryte) a été mise en ébullition pour chasser l'oxygène dissous, et on a fait passer dans la dissolution du gaz d'oxyde de soufre (obtenu par l'action de l'acide hydrochlorique sur le sulfite de sodium), un abondant précipité se développe. En ajoutant quelques gouttes d'acide hydrochlorique, exempt de H^2SO^4 et HNO^3, ce précipité se dissout aussitôt et complètement.

II. Une solution de chlorure de baryum a été mise en ébullition pour chasser l'oxygène dissous, et l'on a fait passer dans la solution du gaz dioxyde de soufre pur. Il ne s'est formé aucun précipité, mais seulement une opalescence faible, laquelle ne disparaît pas en ajoutant de l'acide hydrochlorique. Il est nécessaire de *prolonger* l'ébullition pour s'assurer de l'absence complète de précipité; mais lorsqu'on a pris cette précaution, la saturation par le gaz ne produit aucun trouble.

III. Une solution de chlorure de baryum faite avec de l'eau non bouillie, a été saturée de gaz dioxyde de soufre. Il s'est produit un précipité qui est tout à fait insoluble dans l'acide hydrochlorique.

Les conclusions tirées de ces trois expériences sont les suivantes :

I. Le sulfite de baryum pur est promptement et complètement soluble dans l'acide hydrochlorique.

II. Le chlorure de baryum en solution aqueuse n'est pas précipité par cet acide.

III. Le chlorure de baryum en solution aqueuse est précipité par le dioxyde de soufre en présence de l'oxygène dissous; le précipité n'est pas du sulfite de baryum, mais du sulfate selon l'équation



$$BaO^3S + O = BaSO^4.$$

Il faut ne pas oublier que l'oxygène convertit 13 fois et demie son poids de sulfite de baryum en sulfate de baryum.

Sur la décomposition de l'oxyde nitrique au contact de l'eau et des solutions alcalines.

Par STEPHEN COOKE, F.C.S.

Priestley dans ses « *Expériences sur l'oxyde nitrique* » dit : « Étant désireux de m'assurer si l'air nitreux avait à quelque degré de la tendance à se décomposer spontanément par un repos prolongé seulement, sans avoir le contact d'une substance étrangère qu'on puisse supposer douée d'une affinité pour l'un de ses constituants, j'ai rempli une grande fiole dont je fermai bien hermétiquement l'ouverture avec du liège, et je tins la plusgrande partie de cette fiole, y compris son goulot, plongée dans un vase plein d'eau; mais je n'y pris plus garde et je laissai l'eau s'évaporer. Cependant, lorsque deux ans plus tard j'examinai l'air, je le trouvai capable de la même puissance pour réduire l'air commun que l'oxyde nitrique fraîchement préparé nous montre. »

Pourtant il mentionne presque immédiatement ensuite d'autres expériences dans lesquelles l'oxyde nitrique paraît avoir subi de l'altération par un repos très prolongé; mais comme il cite l'oxygène parmi les produits de cette altération, il semble avoir commis quelque méprise dans les expériences.

Humboldt et d'autres déclarent que l'oxyde nitrique est décomposé par le contact de l'eau, avec formation de nitrate d'ammoniaque.

Par contre, Davy rejette ces expériences et arrive aux conclusions suivantes par des expériences particulières :

1. « L'oxyde nitrique n'est pas décomposable dans l'eau. »

2. « La diminution de volume du gaz nitreux mis au contact de l'eau résulte d'une simple dissolution de ce gaz dans le liquide. »

Russell et Lapraik (*Journ. de la « Chemical Society »*, XXIV, 37, 1876) ont montré que l'eau et l'oxyde nitrique tenus à 100° pendant une quinzaine de jours, puis à la

température ordinaire pendant quatre mois avaient présenté une contraction de 46,7 pour 100.

Après avoir fait de mon côté quelques expériences sur l'oxyde nitrique et l'hydrogène en présence du platine, j'essayai une expérience avec le gaz seul (c'est-à-dire dans le platine) et le résultat fut une contraction lente mais incessante. L'examen des gaz du résidu, après un repos de plus de douze mois, montra que l'hydrogène n'avait pris aucune part à la réaction (si ce n'est pour la retarder); mais que l'oxyde nitrique avait éprouvé partiellement une décomposition en $HAzO^2$ et nitrogène, avec un peu d'oxyde nitreux.

Deux tubes d'à peu près 80 centimètres de longueur out été remplis, l'un avec 2 volumes d'oxyde nitrique et 1 volume d'hydrogène, l'autre avec volumes égaux des deux gaz. Après un abandon pendant cinquante-quatre semaines, le premier avait subi une contraction de 230 millimètres; l'introduction du sulfate ferreux produisit une seconde contraction de 260 millimètres, laissant 43 millimètres de nitrogène et d'oxyde nitreux avec l'hydrogène non altéré. Le liquide dans le tube était fortement acide et donnait les réactions de l'acide nitreux.

Dans le tube où la plus forte porportion d'hydrogène avait été mise en expérience, 150 millimètres seulement avaient disparu pendant le même temps.

De ces expériences, il résulte évidemment que l'oxyde nitrique subit une altération par le simple repos au contact de l'eau.

Depuis l'exécution de ces expériences, on a examiné le sujet un peu plus amplement; on a, dans quelques cas, fait usage de tubes avec platine, et dans d'autres, on a laissé le gaz oxyde nitrique avec l'eau, sans faire agir le métal. Les tubes employés avaient à peu près 400 millimètres de longueur; on y introduisit de l'oxyde nitrique pur. Après l'emplissage, on a tenu les tubes en repos sur de l'eau pure; mais dans d'autres cas, on a gardé les tubes sur le mercure avec 20 ou 30 millimètres d'eau sur le métal. Le tout a été tenu dans l'obscurité, à la température ordinaire.

Dans les tubes contenant du platine, la contraction a été graduelle mais lente : pendant les trois ou quatre premières semaines, elle s'élevait à 50 millimètres par semaine. Après la disparition d'à peu près moitié du gaz, la contraction devint plus lente, et dans les tubes de ce genre, elle n'a pas été complète au bout d'environ trois mois. La contraction totale a atteint au moins 90 pour 100 du gaz primitif. Le résidu est principalement de l'azote, mais contient aussi une petite quantité d'oxyde nitreux; une petite quantité de ce gaz existe aussi dans la solution. Cette dernière est acide et contient $HAzO^2$.

Dans un tube semblable au précédent mais ne contenant pas de platine, l'action est plus lente; dans le premier mois, la contraction a été de 100 millimètres et vers la fin même plus lente. En neuf mois, l'altération a été complète; le gaz restant était 10 à 20 pour 100 du gaz primitif. L'oxyde nitrique avait complètement disparu, le résidu consistait en azote et oxyde nitreux.

Dans un tube contenant du platine, on a essayé l'action de la chaleur pour accélérer la décomposition. L'oxyde nitrique a été enfermé dans un tube de ce genre avec un peu d'eau et, après scellement, on l'a tenu deux heures à 100° centigrades. Il y eut une contraction de 20 pour 100, le résidu consistait en oxyde nitrique, oxyde nitreux et azote.

Il est bien connu qu'une solution de potasse caustique agit graduellement sur l'oxyde nitrique, et que le résultat de cette action est du nitrate de potassium et de l'oxyde nitreux. Toutefois l'action est très lente et demande plusieurs mois pour se compléter. Russel et Lapraik ont montré que l'action est rendue plus rapide en la produisant à la température de l'ébullition. A la température ordinaire ou à 100° centigrades, elle est grandement accélérée par la présence du platine. Un tube d'oxyde nitrique de 400 millimètres de longueur, contenant du platine, a été placé dans une solution de potasse caustique. En trois semaines l'action a été complète, trois quarts du gaz environ avaient disparu. Dans un tube semblable, scellé et tenu pendant trois heures à 100°, une altération semblable a été produite.

Réactif nouveau du fer.

Par VENABLE.

(*Chemical News*, 12 octobre 1888.)

Le nitrate de cobalt en solution aqueuse à laquelle on ajoute de l'acide hydrochlorique concentré est bleu. On a remarqué que l'addition d'une petite quantité d'acide hydrochlorique impur donnait une liqueur verte au lieu de la bleue. Ce changement est produit par le fer contenu dans l'acide.

N'ayant vu nulle part une mention de ce fait, je me hasarde à donner la présente note sur ce réactif.

Son usage est très simple, rapide et délicat pour découvrir des traces de fer, et est spécialement utile pour éprouver les acides concentrés.

La délicatesse de ce réactif est telle que lors même de l'addition de trois cents millionièmes de gramme de sel ferrique à la liqueur bleue fortement acide dont il a été parlé tout à l'heure, la nuance verte est produite nettement. Avec une quantité tant soit peu plus forte, ce vert est parfaitement vif.

Lorsqu'on ajoute un peu trop de solution ferrique, la solution de cobalt devient rose par l'addition de l'eau, ce caractère n'appartient pas aux sels ferreux et la présence d'un sel ferreux ne le contrarie pas.

J'ai pensé que le vert est dû au mélange du chlorure ferrique jaune avec le bleu de la solution de cobalt. Cependant les autres solutions jaunes, dont j'ai fait l'essai, n'ont pas produit la nuance verte.

Note sur le réactif du fer.

Par B. BLUNT.

(*Chemical News*, 19 octobre 1888.)

Monsieur,

« Dans l'article publié sous ce titre dans le numéro des *Chemical News* de cette semaine (volume LVIII, p. 170) transcrit du *Journal of analytical chemistry*, il est établi que la solution bleue produite par l'addition d'acide hydrochlorique concentré à un sel de cobalt devient verte en présence d'une trace de sel ferrique, duquel on peut ainsi découvrir 0,03 de milligramme.

« Je ne crois pas la présence du cobalt nécessaire parce que la couleur jaune, bien connue, produite par l'addition d'acide hydrochlorique concentré à un sel ferrique est parfaitement distincte à ce degré de solution. D'ailleurs il est établi que la couleur verte n'est probablement pas due au simple mélange des solutions bleue et jaune, car d'autres solutions jaunes n'ont pas donné le vert. Ce point ne me paraît pas admissible, parce que j'ai obtenu la couleur verte en faisant usage de la même manière de diverses solutions jaunes telles que le chlorure de platine et le bichromate de potassium.

« Je puis ajouter que l'acide chlorhydrique concentré est un réactif extrêmement délicat pour le cobalt lui-même; j'en ai trouvé une très faible trace dans un échantillon d'étain par son emploi.

Hydrure de silicium.

(*Chemical News*, 2 novembre 1888.)

Ayant eu besoin d'une quantité un peu considérable de silicium amorphe, je me suis servi pour le préparer de la méthode suivante à cause de sa facilité, c'est-à-dire l'action

du fluorure de silicium gazeux sur le magnésium métallique contenu dans un tube à combustion ordinaire et chauffé par la flamme du gaz d'éclairage. Les produits sont du silicium amorphe, du fluorure de magnésium et une petite quantité de siliciure de magnésium d'une forme particulière, lequel exposé à l'action des acides les plus concentrés, spécialement de l'acide hydrochlorique a dégagé un hydrure de silicium on ne peut plus inflammable spontanément. Cet hydrure, au contact de l'atmosphère, prend feu avec une violence explosive, semblable par la nature de sa combustion, sous tous les rapports, à celle de l'hydrogène phosphoré.

Sous-sulfure cristallin de fer et nickel.

Par J.-B. Mackintoch.

(*Chemical News*, 26 novembre 1888.)

Il y a quelques mois, je reçus un échantillon très nettement cristallin d'un produit formé dans le fond du fourneau à manche employé pour la fusion, après grillage de la pyrrhotite nickelifère dans les ateliers de M. Joseph Wharton près de la mine de Pap, comté de Lancastre.

M. Wharton a observé pour la première fois ce produit dans les cavités des concrétions de ce fourneau, vers l'année 1870, et en a publié une description cette même année (*American journal of science*, XLIX, p. 365, « sur deux produits particuliers de la fabrication du nickel). » Pensant qu'il pouvait avoir quelque analogie avec le fer météorique, il envoya le présent échantillon à M. Georges Kunz, qui me le fit parvenir avec prière d'en faire l'analyse à ma convenance.

Les résultats n'ont pas confirmé l'analogie présumée, parce que le soufre dans le fer météorique est combiné avec FeS, tandis que dans ce produit, il n'existe pas plus du sixième de la quantité de soufre nécessaire, laquelle paraît cependant être combinée avec la totalité des éléments métalliques présents et formant un sous-sulfure de composition définie.

J'ai su de M. Wharton qu'il avait depuis très longtemps l'échantillon dont j'ai fait l'analyse, et que probablement cet échantillon était de la même époque à peu près que celui dont il avait donné la première description. Il est bon de remarquer l'absence, dans cette matière, d'aucun signe d'oxydation; loin de là, les cristaux ont conservé un brillant éclat métallique.

Les deux premières analyses faites par M. J. Voigt sont celles qu'a données M. Wharton dans son mémoire, dont j'ai parlé tout à l'heure, la troisième est l'analyse que j'ai exécutée récemment.

	Voigt.		Mackintosh.
	Cristaux octaèdres.	Masse granulaire.	Cristaux cubiques.
Cu	1.85	1.74	2.20
Ni Co	25.22	28.20	26.16
Fe	64.10	62.50	61.685
S	8.90	7.60	8.305
SiO^2	»	»	0.56
	100.07	100.04	98.91

	Théorie pour Fe^4Ni^2S.
Ni	31.29
Fe	60.12
S	8.59
	100.00

Mon analyse présente une petite proportion de silice; elle existe en mélange mécanique, sous forme de scorie ou de garniture du fourneau. Le manque dans cette analyse est dû aux autres constituants de ce mélange.

Dans la masse granulaire, il manque du soufre; mais cette masse granulaire où se trouvaient baignés les cristaux octaédriques, ne saurait être présumée d'une composition définie.

D'ailleurs, en ce qui concerne les deux autres analyses faites toutes deux sur des matériaux d'une pureté très approchée, les résultats sont tout à fait concordants et se rapportent à un composé de la formule générale R^6S. La proportion des métaux est en gros deux de fer pour un de nickel et de cuivre, et on peut voir par la composition que j'ai calculée suivant cette présomption, que les résultats des analyses ne diffèrent pas beaucoup de ceux du calcul.

Au point de vue chimique, ce composé est d'un grand intérêt parce qu'il démontre nettement le caractère hexatomique du soufre, et autant que je le sache, il est le seul sulfure connu d'une composition pareille. Sa forme apparente est celle de petits cristaux cubiques, formant des agrégations en feuilles de fougère dans les cavités des concrétions dans la sole du fourneau.

Je regarde comme tout à fait probable que des composés analogues se forment dans la fusion du cuivre; et je serais heureux de recevoir des échantillons de quelque produit similaire, de la part des personnes dont l'attention aura pu se diriger sur ma présente note.

ÉTUDES DE SCIENCE RÉELLE

Par J. Putsage.

Librairies MONCEAUX, à Mons et de FÉLIX ALCAN, à Paris.

Sous ce titre de *Science réelle*, M. Putsage publie une œuvre dans laquelle il s'occupe de philosophie scientifique, d'organisation sociale et même de politique. Elle contient deux parties principales : l'une est une étude sur *l'instinct et l'intelligence*, l'autre traite de la *responsabilité*. Ce sont là de graves questions sur lesquelles l'auteur, qui est un disciple du philosophe belge Colins, expose les vues de son maître, vues qu'il considère comme étant propres, d'une part, à mettre un terme à l'anarchie intellectuelle et morale où le monde moderne s'agite sans ordre ni progrès, et d'une autre part à porter un remède efficace à l'injustice sociale dont souffrent les masses exploitées autrefois par les nobles et les prêtres et aujourd'hui par la bourgeoisie.

Il y a là un vigoureux réquisitoire contre les doctrines scientifiques actuelles qui, ayant irrémédiablement ruiné les religions révélées, sont inhabiles à établir les vraies notions du bien et du mal, du juste et de l'injuste : d'où la division des esprits, la corruption des mœurs, l'émiettement des efforts, l'inimitié des partis, l'impuissance des gouvernements. M. Putsage, qui se tient également à l'écart, et de la théologie des prêtres, et de la métaphysique des économistes, et du matérialisme des savants, nous avertit d'abord que les croyants et les métaphysiciens se sont trompés parce qu'ils sont restés le jouet d'abstractions sans réalité, et les matérialistes parce qu'ils bornent la nature « à l'ordre physique ».

Où donc se trouve la vérité ? Dans la *Science réelle* qui sera, pour parler comme

Lucrèce, « la nouveauté florissante du monde », *novitas tum florida mundi.* Voyons cela.

M. Putsage ne s'attarde guère à la critique des conceptions du monde fondées sur la création et la révélation : leur tort est de se survivre quand tout démontre qu'elles étaient purement imaginaires. Il en est autrement des doctrines matérialistes. L'auteur leur reproche de confondre l'instinct et l'intelligence, d'attribuer aux animaux des mouvements libres et volontaires, c'est-à-dire la conscience d'eux-mêmes et de leurs actes, de les assimiler à l'être humain et, par suite, de faire de l'homme un simple automate. Or, selon M. Putsage, rien n'est plus contraire à la science. « La perfectibilité intellectuelle de l'homme, écrit-il, n'a d'autre cause que le sentiment qu'il « possède de sa propre existence : la sensibilité réelle, immatérielle. Rien de pareil « ne s'observe dans les races animales ; elles sont fatalement rivées à l'immobilité de « leurs instincts. »

Sans doute, leur organisme est susceptible d'être modifié comme celui de l'homme ; comme lui ils sont doués d'un centre nerveux, d'un cerveau à l'aide duquel les modifications reçues par l'organisme peuvent être centralisées ; cependant, nous ne pouvons entrer en communication intellectuelle avec eux parce qu'il leur manque à cet effet un élément indispensable : la *sensibilité réelle.* Voici comment raisonne l'auteur :

« La sensibilité *réelle*, c'est ce qui, en nous, perçoit la modification ; la sensibilité « *matérielle*, illusoire, apparente, c'est la modification *seulement.* »

Et dès lors, à la sensibilité matérielle correspond le langage inconscient, celui des signes naturels, du tact, des cris ; tandis qu'à la sensibilité réelle, au sentiment de l'existence, correspond le langage conventionnel, à savoir : « le verbe proprement dit, « dont le *moi*, le *toi* et le *nous* sont les expressions élémentaires et dont le dévelop- « pement est la source de toute expérience, de tout raisonnement, de toute science et « l'origine unique de l'ordre intellectuel et moral : *partage exclusif de l'homme.* »

M. Putsage ajoute :

« Toutes les causes, quelles qu'elles soient, n'étant connaissables que par leurs « manifestations, si l'on constate dans l'humanité un ordre de manifestations qui fait « absolument défaut ailleurs, même chez les animaux les plus élevés, et que l'on « constate en même temps que cet ordre de manifestations procède exclusivement de « l'existence du « verbe » dans l'humanité et que les caractères que le « verbe » pré- « sente n'ont rien de commun avec les manifestations propres à la matière, il faut bien « encore, sous peine d'absurdité, conclure que la cause du « verbe » est un principe « immatériel. »

Et, en effet, tout le système repose sur cette idée fondamentale que l'ordre moral est de nature différente de l'ordre physique : l'intelligence, la liberté, la responsabilité, la justice, ne dérivent pas de la *loi de la vie*, commune à tous les êtres, mais bien de la *loi du sentir* spéciale à l'homme. C'est donc pour n'avoir pas su comprendre, et ne pas vouloir admettre le PRINCIPE IMMATÉRIEL, découvert par la *Science réelle*, que nos savants et nos gouvernants sont impuissants à faire sortir la société du cercle vicieux où elle se débat.

La théorie de M. Putsage étant fondée sur cette affirmation que le domaine intellectuel et moral se trouve, sinon tout à fait indépendant, mais absolument distinct de l'ordre physique, est intimement lié à un PRINCIPE IMMATÉRIEL, une objection se présente tout d'abord qui porte à cette théorie une atteinte décisive : il s'agit de l'origine du langage ou, comme dit l'auteur de la *Science réelle*, du verbe.

Un premier fait à énoncer, c'est celui qu'a établi l'illustre Broca, à savoir la localisation des fonctions du langage dans l'hémisphère gauche du cerveau, localisation dont la preuve n'est plus à faire depuis que les expériences de Charcot ont démontré qu'on peut supprimer la faculté du langage articulé en catalepsiant, c'est-à-dire en annihilant cet hémisphère au point de vue fonctionnel. On sait qu'il n'en est pas de même lorsque c'est l'hémisphère droit qui est plongé dans la catalepsie. Il y a aussi l'analyse psychologique et clinique qui a permis de dissocier les diverses fonctions du langage, chacune

de ces fonctions pouvant être abolie isolément. Il y a enfin l'étude de ces altérations du langage, les aphasies, dont les diverses formes sont aujourd'hui décrites et précisées (1). Devant la localisation des centres du langage et la pathogénie de ses altérations, que devient le *principe immatériel* dont M. Putsage nous affirme l'existence?

Quant à la notion de justice, personne que je sache n'a encore assigné un organe cérébral à cette notion. Mais ne serait-ce pas que la notion du juste et de l'injuste, loin d'être primordiale, innée, élémentaire, fût secondaire, acquise et complexe? Pour l'étudier utilement, ne conviendrait-il pas de voir l'idée de justice en fonction dans l'histoire? On trouverait vraisemblablement dans l'histoire, pour étudier comment l'idée de justice s'est manifestée depuis les âges primitifs, des renseignements au moins aussi sérieux que ceux sur lesquels M. Putsage appuie cette opinion — page 56 de son livre — qu'une organisation sociale plus complète que la nôtre existe dans la planète Mars, notre voisine.

Soit dit sans nier aucunement les imperfections de notre société terrestre, imperfections qu'il dénonce avec une indignation qui, parfois, touche à l'éloquence.

STUPUY.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Etudes de science réelle, par J. PUTSAGE.

L'instinct et l'intelligence. — De la responsabilité. — Discussion philosophique. — Paris. Maison Hector Manceaux à Mons. Se vend à Paris, à la librairie Félix Alcan, 108, boulevard Saint-Germain, Paris. (Voir plus haut le compte rendu.)

Le **Dictionnaire de médecine et de thérapeutique médicale et chirurgicale** des Drs BOUCHUT et DESPRÉS, publié chez l'éditeur Félix Alcan, est bien connu et apprécié du public médical.

Quatre édititions successives ont montré que cet ouvrage répondait aux nécessités de la pratique médicale journalière. Aujourd'hui en paraît une *cinquième édition* revisée d'après les changements, les innovations et les découvertes thérapeutiques des trois dernières années. La matière médicale s'encombre et s'enrichit tous les jours de médicaments nouveaux, souvent livrés à la publicité d'une façon hâtive et prématurée, entre lesquels il y a un jugement à porter et un choix à faire. C'est ce que les auteurs ont fait avec soin et d'après leur expérience. Ils ont inséré, dans cette nouvelle édition, toute la matière médicale récente et les choses thérapeutiques nouvelles, indiquant partout ce qu'il y a en elles de problématique ou ce qu'on y trouve d'utile, afin de faire connaître aux praticiens les substances dont ils peuvent faire usage avec profit et sans danger. De cette façon, ce *Dictionnaire* est mis au courant de la science thérapeutique actuelle, et tous les praticiens peuvent comme par le passé y chercher ce qu'il leur est nécessaire de savoir pour l'exercice de leur art. *Toute la chirurgie et ses progrès récents*, *toute la pratique des accouchements*, *de l'oculistique*, *de l'odontotechnie*, *de l'électrisation*, s'y trouvent indiquées; *la médecine* enfin *résumée en aphorismes*, à l'occasion de chaque maladie, est suivie d'un exposé des indications thérapeutiques, des médicaments anciens et nouveaux avec leurs doses et leurs formules d'emploi, ce qui met dans cet ouvrage tout l'ensemble des connaissances médicales ou chirurgicales nécessaires au médecin et au pharmacien (1 beau volume in-4°, de 1630 pages, avec 950 gravures dans le texte; broché, 25 francs; relié, 29 francs. FÉLIX ALCAN, éditeur, Paris.)

« Tout pharmacien bien avisé devrait avoir cet ouvrage sur son comptoir à la disposition du médecin. Pour lui-même, c'est un ouvrage qui lui sera bien plus utile et nécessaire que l'*Officine* de Dorvault. »

---

(1) *Le langage intérieur et les diverses formes de l'aphasie*, par le docteur Gilbert Ballet.

Du mouvement comparé de la population à Marseille, en France et dans les États d'Europe, par le Dr H. Mireur. 2 éditions. 1 volume in-8° de 360 pages. Prix : 6 francs, à la librairie Georges Masson, 120, boulevard Saint-Germain, Paris.

Des compteurs d'énergie électrique, par E. Hospitalier, ingénieur des Arts et Manufactures, professeur à l'Ecole de physique et de chimie industrielle de la Ville de Paris. — Brochure grand in-8° de 60 pages, avec figures dans le texte. — Chez Georges Masson, éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, Paris.

Les industries d'amateurs. Le papier et la toile, la terre, la cire, le verre et la porcelaine, le bois, les métaux, par M. Henry de Graffigny, ingénieur-électricien. 1 vol. in-16 de 365 pages avec 365 figures dans le texte. Prix : 4 francs, cartonné. Librairie de J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, à Paris.

De la fabrication des bleus d'aniline et de diphénylamine, par J. de Mollins, docteur ès sciences, de Zurich. 1 volume in-8° de 125 pages avec 9 planches hors texte gravées en taille douce; publication faite aux frais de la Société industrielle du Nord de la France qui a récompensé ce beau mémoire d'une médaille d'or au concours de 1881. — *Imprimerie L. Danel*, à Lille.

Mémoire sur la fabrication de la diphénylamine, par Jean de Mollins, lu à la Société industrielle du nord de la France, avec une planche hors texte, publié à la même époque que le traité précédent.

Analyse des eaux potables et détermination rapide de leur valeur hygiénique, par M. Aug. Zeine, chimiste micrographe, rédacteur en chef du *Moniteur du Praticien*. 1 volume de 144 pages in-8°, avec 14 figures dans le texte. — Prix : 4 francs.

On a écrit bien des articles sur l'analyse des eaux potables, et cependant on n'a pas su tout dire sur ce sujet important. C'est donc avec grand intérêt qu'on pourra consulter le nouvel ouvrage qui vient de paraître et où l'auteur décrit des méthodes nouvelles d'analyses qui lui sont personnelles.

Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille.

Géologie régionale de la France, cours professé au Muséum d'histoire naturelle par M. Stanislas Meunier.

Aux nombreux ouvrages que ce laborieux et savant professeur a déjà écrits sur divers sujets vient s'ajouter la rédaction du cours de géologie qu'il professe au Muséum. C'est un gros volume de près de 800 pages dont nous n'avons pas besoin de signaler l'intérêt. Ecrit dans un ordre parfait et avec une grande clarté, cet ouvrage est appelé à un vif succès. Ils sont nombreux, en effet, ceux qui désirent connaître leur propre pays. Que de gens désœuvrés, à Paris, ignorent qu'un cours aussi important se fait au Muséum et qu'un sympathique professeur les y intéresserait sans les fatiguer. Aujourd'hui que l'ensemble du cours est reproduit, aucun prétexte ne pourra être invoqué pour rester dans l'ignorance.

Ce volume, édité par l'importante maison Dunod, 40, quai des Grands-Augustins, se vend 17 fr. 50. C'est un prix très modéré pour un ouvrage de cette nature et de cette importance.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME III[e]. — I[re] PARTIE

Livraison 568 AVRIL Année 1889

LE GAZ D'EAU

Il y a plus de 50 ans que des essais *industriels* ont été faits à Paris pour préparer et utiliser le gaz d'eau. Les applications cependant sont restées très limitées, en dehors d'un petit nombre d'usines. A l'étranger il a pris, depuis une vingtaine d'années, une grande extension, surtout aux Etats-Unis où il est employé uniquement à l'éclairage public de quelques grandes cités.

Les avantages économiques de ce gaz sont tellement importants que notre industrie sera amenée forcément à le substituer de plus en plus au gaz de houille.

Nous résumons ici quelques études récentes sur ce sujet, le présent mémoire de J. Lang (1), une étude sur les conditions industrielles de la fabrication de ce gaz, enfin divers rapports et notes sur les dangers qui peuvent résulter de son emploi et les précautions à prendre pour les atténuer.

ÉTUDE SUR LES RÉACTIONS QUI DONNENT NAISSANCE AU GAZ D'EAU

Par J. Lang.

(*Zeitschrift für ang. Chem.*, 1888, p. 644.)

Pour fixer les températures atteintes dans ses expériences, Lang se sert de petits tubes en verre, soudés aux deux bouts et contenant des sels à point de fusion connus et variables. Il introduit une série de ces tubes entre les fragments de charbon servant à la préparation du gaz d'eau. Cette série de témoins conduit par échelons assez rapprochés jusque vers 600°. Au-dessus de cette température, les tubes de verre ne peuvent plus être employés. Il fixe alors, à un bout de fil de platine, une perle du sel convenable, Na^2CO^3, KBr... etc., et dispose ce fil dans une petite auge en platine, obtenue en estampant une lame de ce métal de 2 centimètres de longueur sur 1 centimètre de largeur, de manière que le fil soit incliné d'environ 45° sur la paroi horizontale inférieure qu'il ne touche pas. Si la température atteint le point de fusion du sel, la perle fond en une goutte qui se détache du fil et vient se répandre sur la paroi de l'augette.

(1) *Z. phys. Chem*, 1888, p. 161.

Les expériences ont porté sur les points suivants :

Action du gaz des marais sur le gaz carbonique.

On a, dans un gazomètre en verre, un mélange à volumes à peu près égaux de gaz carbonique et d'hydrure de méthyle (méthane ou gaz des marais). Le mélange passe dans un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique concentré et arrive, parfaitement desséché, dans un tube de porcelaine rempli de fragments de même substance. Les gaz formés sont recueillis sur la cuve à mercure. Comme la composition du mélange initial change à chaque instant à cause de l'arrivée de l'eau qui déplace le gaz et qui se charge d'acide carbonique, on a disposé à la sortie du flacon laveur un tube en T, dont une branche se rend dans le tube à réaction, et dont l'autre dirige une partie du gaz dans un second baromètre à mercure. On a recueilli dans chacun des gazomètres un volume égal de gaz, de telle sorte que l'on peut admettre que les produits de la calcination proviennent d'un mélange égal en quantité et qualité à celui que l'on trouve dans le gazomètre témoin.

On n'a pas tenu compte de l'hydrogène toujours mélangé, comme l'on sait, au méthane préparé par calcination de l'acétate de sodium, ni de l'eau formée dans la réaction.

Expérience I. — Mélange initial contenant 41 pour 100 de gaz carbonique.

Température comprise entre : 703°, point de fusion de KBr.
et 814°, — Na^2CO^3.

Le gaz obtenu contient : CO^2. . . . . 41 pour 100.
CO . . . . . 0,6 pour 100.

Expérience II. — Mélange initial contenant 33,3 pour 100 CO^2.

Température comprise entre : 954°, fusion de l'argent.
et 1,054°, fusion du cuivre.

Le gaz obtenu contient : CO^2. . . . . 26,8 pour 100.
CO . . . . . 6,4 pour 100.

Expérience III. — Mélange initial contenant 29,4 pour 100 CO^2.

Température comprise entre les mêmes limites que dans l'expérience II.

Le gaz obtenu contient : CO^2. . . . . 20,1 pour 100.
CO . . . . . 8,2 pour 100.

Nous concluons de là que la réduction du gaz carbonique par le méthane commence entre 700° et 800° centigrades.

Comme on a observé constamment, dans ces expériences, un dépôt de charbon sur les fragments de porcelaine, il devenait utile de voir si la destruction de la molécule du méthane est due au gaz carbonique ou à la chaleur seule.

Du méthane, soigneusement purifié par son passage dans de l'acide sulfurique fumant, dirigé dans le tube chauffé entre 954° et 1054°, a donné lieu à la formation de charbon.

On peut conclure que le gaz carbonique et le méthane ne réagissent qu'à une température supérieure à la température de décomposition du dernier gaz.

Action du gaz des marais sur la vapeur d'eau.

Le gaz, avant de pénétrer dans le tube à calcination, traverse un matras contenant de l'eau maintenue à 80° environ au bain-marie. On reconnaît qu'à volumes égaux de vapeur d'eau et de méthane, l'action est peu profonde, même à très hautes températures.

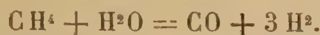
On fait arriver alors la vapeur d'eau en grand excès et, de plus, on ferme le tube une

fois rempli du mélange, et on le laisse pendant une demi-heure exposé à la température voulue.

Dans les deux expériences suivantes, la température était intermédiaire entre 954° (argent) et 1054° (cuivre). D'après la température de l'eau du bain-marie, on calcule, dans la première expérience, le rapport 1 : 2 entre le méthane et la vapeur d'eau. Dans la seconde expérience, la vapeur d'eau était encore en plus grand excès. Dépôt de charbon sur la porcelaine observé dans tous les cas.

	Expérience I.	Expérience II.
Gaz carbonique	1.2	5.0
Oxygène	0.5	»
Oxyde de carbone	2.8	9.4
Hydrogène	48.8	47.1
Méthane	43.5	37.3
Azote	3.2	1.2

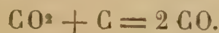
La prédominance de l'hydrogène est due, sans doute, à l'action de la chaleur sur le méthane et sur la vapeur d'eau, tandis que l'oxyde de carbone peut résulter de diverses réactions concomitantes :



$$CH^4 + H^2O = CO + 3\,H^2.$$



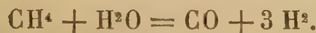
$$3\,CO^2 + CH^4 = 4\,CO + 2\,H^2O.$$



$$CO^2 + C = 2\,CO.$$

Le gaz carbonique résulte de l'oxydation par la vapeur d'eau de l'oxyde de carbone et de celle du charbon séparé.

On peut admettre que l'eau et le méthane réagissent suivant l'équation :



$$CH^4 + H^2O = CO + 3\,H^2.$$

Dans toutes ces expériences, on a trouvé les parois intérieures du tube et les fragments de porcelaine enduits d'une couche de charbon brillant, ayant l'aspect du graphite. On ne s'explique la formation d'un dépôt persistant de charbon au sein d'une atmosphère surchauffée de vapeur d'eau et de gaz carbonique en grand excès, qu'en admettant que ce charbon se sépare sous une modification extrêmement stable, n'exerçant qu'une action presque nulle sur les gaz ambiants.

C'est ce que l'on a vérifié en chauffant le tube à une température de plus de 954° (argent), et y faisant passer pendant trois heures un très lent courant de gaz carbonique. On n'a recueilli que 30 centimètres cubes de gaz non absorbable par la potasse caustique, composé de 90 pour 100 d'oxyde de carbone et de 10 pour 100 d'azote. La couche de charbon n'avait pas diminué d'une manière sensible.

Avec la vapeur d'eau, même résultat : résistance extrême de ce charbon à toute réaction. On a chauffé à 1000° environ pendant cinq heures, en faisant passer de la vapeur d'eau dans le tube; on obtient 20 centimètres cubes seulement de gaz composé de :

Gaz carbonique	0.0
Oxyde de carbone	19.4
Hydrogène	13.6
Azote	67.0

L'absence de gaz carbonique s'explique, d'une part, par la réduction de celui qui s'est formé, sans doute, en vertu de l'équation :



$$C + 2\,H^2O = CO^2 + 2\,H^2.$$

se réduisant, en présence d'un excès de charbon :



$$CO^2 + C = 2\,CO,$$

et d'autre part, parce que le peu de ce gaz qui a pu se trouver dans les gaz dégagés est

resté dissous dans l'eau condensée. L'azote provient de l'air atmosphérique dissous dans l'eau employée. Inutile d'ajouter que l'enduit de charbon n'a pas diminué de manière apparente.

Il résulte de ces essais que le charbon, séparé par la décomposition pyrogénée du méthane, commence à agir sur la vapeur d'eau et sur le gaz carbonique aux mêmes températures que le charbon de bois; mais cette action, en raison de la grande densité de ce charbon et de son état physique est extrêmement limitée. Bien plus, ce charbon, au moment même où il est produit, échappe à l'action des composés capables de réagir sur lui (H^2O et CO^2) : résultats des premières expériences.

Action de l'oxygène sur le charbon.

On n'a pas expérimenté sur le charbon de bois par la raison qu'il contient de l'hydrogène, malgré toute purification, et que son pouvoir absorbant pour les gaz eût été une cause d'erreur très difficile à écarter. On s'est donc servi, pour tous les essais qui suivent, de charbon de cornue vigoureusement calciné. Dans quelques expériences, on a opéré avec du graphite de haut fourneau cristallisé, soigneusement purifié. Entre ces deux variétés de charbon, on n'a observé d'autre différence que la lenteur infiniment plus grande de réactions avec le charbon le plus compact.

On s'est appliqué d'abord à opérer à une température assez basse pour éviter la réduction du gaz carbonique, dans le cas où il se formerait seul, par l'excès de charbon. La température a été voisine de 500°. Sauf dans l'expérience 9, le charbon n'a pas offert de traces d'ignition.

NUMÉRO DE L'ESSAI.	COMPOSITION POUR 100 du mélange gazeux.			TEMPS EMPLOYÉ pour recueillir 100 cent. cubes.
	CO^2	CO	Az	
1	89.4	8.4	2.2	Environ 2 minutes.
2	89.2	8.5	2.3	— 2 —
3	90.0	7.8	2.2	— 4 —
4	90.4	7.2	2.4	— 10 —
5	91.4	6.1	2.5	— 20 —
6	92.5	5.3	2.8	— 25 —
7	94.3	3.0	2.7	— 1 heure.
8	96.2	0.0	3.8	— 4 heures.
9	90.5	7.4	2.1	— 10 secondes.
10	89.5	8.4	2.1	— 2 minutes.
11	88.0	9.8	2.2	— 1 minute.

Donc, avec un courant d'oxygène assez lent, passant sur du charbon chauffé à 500°, on obtient du gaz carbonique entièrement dépourvu d'oxyde de carbone (expérience n° 8). Comme le charbon ne réduit pas le gaz carbonique en oxyde de carbone à la température où l'on a opéré, on doit attribuer la formation plus abondante de l'oxyde de carbone dans les expériences où le courant d'oxygène a été rapide, à la chaleur dégagée par la première réaction, la formation de gaz carbonique; cette réaction élève certaines parcelles de charbon à une température sensiblement plus forte, et le rend capable de réduire le gaz carbonique. C'est ce que l'on a pu observer dans l'expérience n° 9, — passage rapide du gaz, — où le charbon a commencé à rougir vivement en un point.

Voici le tableau des essais, dans les mêmes conditions, avec le graphite de haut fourneau :

NUMÉRO DE L'ESSAI.	COMPOSITION POUR 100 du mélange gazeux.				TEMPS EMPLOYÉ pour recueillir 100 cent. cubes.
	CO^2	O	CO	Az	
12	47.1	46.7	3.5	2.7	30 minutes.
13	44.5	49.3	3.3	2.9	30 —
14	26.2	68.4	2.7	2.7	10 —
15	27.1	67.3	2.8	2.8	10 —
16	19.2	74.9	3.1	2.8	1 —
17	Traces.	100.0	»	»	5 secondes.

La seule différence qui ressorte des expériences avec le graphite, est la diminution de la proportion d'oxyde de carbone par rapport au gaz carbonique.

En raison de la densité du charbon, la surchauffe locale produite par la réaction a dû être peu sensible.

On a fait passer maintenant, sur le charbon chauffé à diverses températures, avec des vitesses également variées, un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène.

Oxygène	77.7 pour 100
Oxyde de carbone	18.5 —
Azote	3.8 —

NUMÉRO DES ESSAIS.	COMPOSITION POUR 100 du mélange gazeux.			TEMPÉRATURE.	TEMPS EMPLOYÉ pour recueillir 100 cent. cubes.
	CO^2	CO	Az		
1	78.0	18.3	3.7	Environ 500°.	120 minutes.
2	77.9	18.4	3.7	Id.	150 —
3	71.2	24.7	4.1	Id.	1 —
4	70.8	25.0	4.2	Id.	1 —
5	39.6	24.4	4.0	Au-dessous de 500°.	1/3 —
6	90.8	4.8	4.4	Entre 703 et 734°.	30 secondes.
7	89.0	6.9	4.1	Id.	60 —
8	84.4	12.1	3.5	Environ 500°.	30 —
9	83.3	13.4	3.3	Id.	30 —
10	83.9	13.0	3.1	Id.	30 —
11	81.6	14.0	4.4	Id.	40 —
12	86.4	9.8	3.8	Id.	10 —
13	88.4	8.0	3.6	Id.	5 —

Ces résultats peuvent être groupés en trois séries :

Première série, essais nos 1 et 2 : tout l'oxygène du mélange gazeux primitif se retrouve à l'état de gaz carbonique, la proportion de l'oxyde de carbone n'ayant pas varié. La température n'a pu monter sensiblement au-dessus de 500°, en raison de la lenteur du courant de gaz. L'oxyde de carbone n'a donc nullement participé aux réactions.

Deuxième série, essais 3, 4 et 5 : température inférieure à 500°, mais surélevée localement par la chaleur dégagée par la réaction plus rapide. Cependant, on n'a pas observé que du charbon ait été porté au rouge. Le gaz produit contient plus d'oxyde de carbone que le mélange initial, et l'excès provient de la réduction d'une partie du gaz carbonique.

Troisième série, essais 6 à 13 : température toujours élevée; l'oxyde de carbone a brûlé visiblement dans plusieurs expériences; la quantité de ce gaz a plus ou moins diminué dans tous les essais.

Dans la combustion vive du charbon, le gaz carbonique se forme donc de préférence à l'oxyde de carbone.

Concluons : la réaction de l'oxygène et du charbon engendre d'abord du gaz carbonique (expériences 1 et 2). Si la température s'élève, soit par adduction de chaleur extérieure, soit par le fait de la production accélérée du gaz carbonique, celui-ci peut être réduit par le charbon et la quantité d'oxyde de carbone produit augmente (expériences 3, 5). Mais que la température vienne à s'élever encore plus, l'oxygène ne portera plus son action uniquement sur le charbon, mais aussi sur l'oxyde de carbone (expériences 6 et suivantes).

Action de la vapeur d'eau sur le charbon.

Un premier point à élucider était la température à laquelle commencent à réagir l'un sur l'autre le charbon et la vapeur d'eau. Pour arriver à une bonne approximation, il était nécessaire d'écarter l'influence du refroidissement causé par le passage non interrompu de vapeur d'eau. On a donc amené celle-ci en mélange avec un gaz indifférent arrivant en courant très lent. Pour les températures inférieures à 600°, on a employé du gaz carbonique, pour les températures plus élevées, de l'azote, comme agent de dilution.

Dans une première série d'expériences, la température a été maintenue entre 530° (iodure d'argent) et 602° (chlorure de lithium). Après une demi-heure environ, on a rassemblé environ 5 centimètres cubes de gaz non absorbable par la potasse caustique, composé d'hydrogène pour les trois quarts, d'azote pour l'autre quart, exempt d'oxyde de carbone. Résultat identique dans deux expériences; d'où nous concluons que l'action de la vapeur d'eau sur le charbon commence déjà au-dessous de 600° centigrades, et qu'elle est exprimée par l'équation :



$$C + 2H^2O = CO^2 + 2H^2.$$

Deuxième essai à une température de 630° environ ± KI. La vapeur d'eau était entraînée lentement par un courant de gaz azote.

Composition du gaz obtenu :

Gaz carbonique	20.4
Oxyde	0.9
Hydrogène	39.8
Azote	38.9

Considérons qu'à la température de l'opération, la vapeur d'eau et l'oxyde de carbone commencent à peine à réagir; qu'à cette même température, la réduction du gaz carbonique par le charbon doit se manifester bien plus énergiquement que l'oxydation de l'oxyde de carbone par la vapeur d'eau; notre expérience montre donc, et cette conclusion est confirmée par les essais suivants, que l'action de la vapeur d'eau sur le charbon fournit *d'abord* du *gaz carbonique*, et que l'oxyde de carbone prend naissance par la réaction secondaire du charbon sur le gaz carbonique.

Les expériences qui suivent ont été exécutées avec du graphite de haut fourneau cristallisé. On a envoyé la vapeur d'eau directement dans le tube, muni à la sortie d'un appareil à condensation de l'excès de vapeur d'eau. La longueur de la colonne de graphite de 40 centimètres cubes a été réduite, pour une expérience, à 5 centimètres cubes (expérience n° 5).

NUMÉRO DES ESSAIS.	COMPOSITION EN VOLUME POUR 100 du mélange gazeux.				TEMPÉRATURES.	TEMPS employé pour recueillir 100 cent. cubes.
	CO^2	CO	H	Az		
1	13.4	8.8	56.0	21.8	> 814°	24 heures.
2	16.2	10.8	62.2	10.8	< 861°	8 heures.
3	22.5	6.1	68.0	3.4	≷ 861°	1 h. 3/4.
4	20.0	10.3	68.3	1.4	≷ 954°	15 minutes.
5	17.4	15.6	64.6	2.4	Id.	60 —
6	19.4	13.7	65.7	1.2	Entre 954° et 1054°.	8 —
7	17.5	16.0	65.3	1.2		8 —
8	18.3	17.3	62.0	2.4		8 —
9	18.4	16.9	62.1	2.6		8 —

Avec l'augmentation de température, la proportion d'oxyde de carbone par rapport au gaz carbonique augmente. La longueur de la colonne de charbon paraît sans influence sur la composition des gaz formés.

Deux réactions opposées agissent simultanément pour former et détruire CO^2 et CO aux dépens l'un de l'autre :

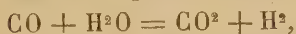


$$CO^2 + C = 2\,CO.$$



$$CO + H^2O = CO^2 + H^2.$$

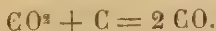
La masse de la vapeur d'eau en présence est bien plus grande que la masse du graphite qui entre en réaction; il s'ensuit que les circonstances favorisent singulièrement, dans nos expériences, l'oxydation de CO. Mais dans les conditions ordinaires de la préparation du gaz d'eau, avec des charbons poreux, la réaction :



$$CO + H^2O = CO^2 + H^2,$$

passe à l'arrière-plan. S'il arrive que le gaz soit plus chargé de CO^2, c'est que les produits de la réaction se sont trouvés en présence d'un excès de vapeur d'eau, fortement échauffés dans une partie de l'appareil ne contenant pas de charbon.

Cependant, le gaz ne peut être obtenu complètement exempt de CO^2, malgré un grand excès de charbon poreux; cela tient à ce que les réactions :



$$CO^2 + C = 2\,CO.$$



$$2\,H^2O + C = CO^2 + 2\,H^2.$$

sont toutes deux simultanées et, de plus, toutes deux incomplètes.

Charbon et gaz carbonique.

Berthelot a démontré, en effet, que la réaction du gaz carbonique sur le charbon doit rester incomplète, en raison des conditions thermiques. Bathke, en 1881, a vérifié, par l'expérience, l'exactitude des conclusions de Berthelot.

Dans une première série d'expériences, on a chauffé le charbon à une température inférieure à 600° (au-dessous du point de fusion de LiCl). Le gaz carbonique sec a passé très lentement dans le tube en verre chargé de fragments de charbon de cornue.

Composition du gaz produit :

Gaz carbonique	96.0
Oxyde de carbone	2.0
Azote	2.0

Pour s'approcher, autant que possible, de la limite de la réaction, on a fait passer et repasser le même gaz dans le tube pendant deux et pendant quatre heures.

Composition du gaz produit :

	Après 1 passage.	Après 2 heures.	Après 4 heures.
CO^2	96.0	95.6	94.7
CO	2.0	2.1	2.3
Az	2.0	2.3	3.0

Voici le résultat des expériences à plus haute température.

Elles montrent que la présence d'un gaz qui ne prend aucune part à la réaction, comme l'azote, ne change pas sensiblement l'équilibre final (expériences 1, 2, 3, 4, 10).

NUMÉRO DES EXPÉRIENCES.	COMPOSITION DU MÉLANGE GAZEUX pour 100. CO^2	CO	Az	TEMPÉRATURES.	DURÉE de la réaction en heures.	OBSERVATIONS.
1	82.5	16.3	1.2	> 634°	1	
2	84.0	15.1	0.9	< 703°	1	
3	29.1	8.4	62.5	Entre 703° et 954°.	1	*a*
4	29.1	8.1	62.8		1	*a*
5	16.3	80.0	3.7	$\gtrless$ 954°	2	
6	3.0	93.3	3.7	> 1054°	2	
7	4.0	92.9	3.1	Entre 954° et 1054°.	1/2	
8	6.2	80.3	13.5		4	*b*
9	6.0	85.5	8.5		2	*b*
10	0.6	35.3	64.1		2	*a*
11	3.6	93.5	2.9		»	*c*
12	3.0	93.4	3.6		1	

Observations :

a) L'azote a été ajouté en nature au gaz carbonique.
b) L'azote provient d'air ayant pénétré par diffusion dans les appareils.
c) Le gaz n'a passé qu'une seule fois dans le tube.

Vapeur d'eau et oxyde de carbone.

Température d'environ 954°. Tube chargé de fragments de porcelaine; on a fait passer et repasser le mélange d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau, en proportions connues, jusqu'à ce que la composition du mélange gazeux ne changeât plus.

Composition du gaz obtenu :

	Après 1 heure.	Après 2 heures.
Gaz carbonique	15.2	22.8
Oxyde de carbone	68.5	51.4
Hydrogène	14.0	21.9
Azote	2.3	3.9

	Après 1 passage.	Après 2 passages.	Avec excès de vapeur d'eau.
	—	—	—
Gaz carbonique.........	16.0	18.8	39.7
Oxyde de carbone.......	66.2	56.4	18.3
Hydrogène............	15.3	23.0	38.7
Azote...............	2.5	2.8	3.3

Action de la vapeur d'eau sur le charbon.

De l'azote saturé de vapeur d'eau à 25° a été envoyé dans le tube chargé de charbon et chauffé à 1000° environ.

Composition du gaz obtenu :

	Après 2 passages.	Après 20 passages.
	—	—
Gaz carbonique........................	0.6	1.2
Oxyde de carbone......................	22.1	29.6
Hydrogène	22.8	30.3
Azote................................	54.5	38.9

Pour connaître la composition du mélange limite, on a fait passer sur le charbon le mélange 1 ci-dessous d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'azote. On a obtenu :

	1) Gaz initial.	2) Après 2 passages.	3) Après 20 passages.
	—	—	—
Gaz carbonique.........	»	2.1	3.1
Oxyde de carbone.......	32.0	29.1	27.8
Hydrogène............	23.5	24.1	25.8
Azote	44.5	44.7	43.3

Le gaz carbonique est formé aux dépens de l'oxyde de carbone, en vertu de la réaction :



$$CO + H^2O = CO^2 + H^2,$$

qui explique l'augmentation concomitante d'hydrogène. L'équilibre définitif semble avoir été atteint dès avant le deuxième passage.

Nous concluons que, même à la température de 1000°, la décomposition de la vapeur d'eau par le charbon est incomplète.

DES PRÉCAUTIONS A PRENDRE DANS L'EMPLOI DU GAZ D'EAU

Par J. Lunge.

(*Zeitschrift für ang. Chem.*, 1888, p. 463 et 664.)

L'auteur a été chargé, par le Département de l'industrie du gouvernement helvétique, de rechercher, de concert avec le docteur O. Wyss, professeur d'hygiène à Zurich, et M. Rothenbach, directeur du gaz à Berne, les causes des plaintes élevées dans diverses fabriques où l'on emploie le gaz d'eau, et d'indiquer les mesures de précaution à prendre pour éviter ou atténuer les dangers que peut présenter l'usage de ce gaz.

Nous extrayons de son rapport les passages suivants :

Avant que l'on puisse songer à généraliser l'emploi du gaz d'eau comme agent d'éclairage ou de chauffage, à l'instar du gaz d'éclairage ordinaire, il faudrait d'abord trouver un moyen de communiquer à ce gaz, inodore par lui-même, une odeur beaucoup plus pénétrante et persistante que celle du gaz ordinaire, attendu qu'en raison de la proportion très considérable d'oxyde de carbone qu'il contient, le gaz d'eau est au moins cinq fois aussi toxique que le gaz d'éclairage.

Ici il faut observer, comme l'ont relevé des savants américains chargés d'une mission analogue aux États-Unis (1), que de ce qu'un gaz contient deux, trois, cinq fois plus d'oxyde de carbone, il ne résulte pas que ce gaz soit exactement deux, trois, cinq fois plus dangereux. La toxicité croît, en effet, bien plus rapidement que la teneur en oxyde de carbone. Il semble exister, pour ce dernier, une limite de proportion inférieure au-dessous de laquelle sa présence dans l'air paraît être sans danger aucun pour les animaux qui le respirent. Si la proportion dépasse cette limite, le danger croît très rapidement. Cette limite est variable avec les prédispositions individuelles, l'état de santé, l'âge, la constitution, le sexe de l'individu. Pour l'homme moyen, elle paraît être voisine de 0,5 pour 100.

Des expériences faites par le docteur Wyss avec les différents gaz qui composent le gaz d'eau et qu'il a fait agir séparément sur des chiens, lapins, etc., il résulte que la toxicité, aussi bien du gaz d'éclairage que du gaz d'eau, est due *uniquement* à l'oxyde de carbone.

La Commission américaine, dont les expériences offrent un caractère essentiellement pratique, formule ses conclusions ainsi qu'il suit :

1° Avec les installations de gaz ordinaires, il est difficile de charger l'atmosphère d'une pièce de dimensions ordinaires avec plus de 3 pour 100 de gaz d'éclairage. S'il n'y a qu'un bec qui livre passage au gaz (bec ouvert en plein), la proportion de gaz ne peut guère dépasser 1 pour 100, en raison des ouvertures naturelles de ventilation, fentes des portes et des fenêtres, perméabilité des planchers et parois.

2° Avec le gaz d'éclairage ordinaire, il est, jusqu'à un certain point, difficile d'amasser dans une pièce de dimensions ordinaires, avec un seul bec, une quantité d'oxyde de carbone suffisante pour causer un empoisonnement. *Cela est, au contraire, très facile avec le gaz d'eau.*

3° Il convient de faire observer strictement les mesures de précautions légales, en vigueur dans l'état du Massachusetts et d'après lesquelles la teneur d'un gaz d'éclairage en oxyde de carbone ne doit en aucun cas dépasser 10 pour 100. Il conviendrait même d'abaisser cette limite à 7 ou 8 pour 100.

Ce serait là la proscription absolue du gaz d'eau (2).

La statistique de l'État de New-York porte que, pendant les années 1880 à 1887, 9 personnes sont mortes empoisonnées par le gaz d'éclairage, et 177 par le gaz d'eau. Dans les mois de janvier et de février 1888, on a compté à New-York 7 cas d'empoisonnement par le gaz d'eau, alors qu'à Boston, où le gaz de distillation de la houille est seul employé, on n'en a compté que 7 depuis 55 années que l'éclairage au gaz fonctionne dans cette ville.

Il faut rappeler ici, dit M. Lunge, qu'il ne s'agit pas d'un gaz d'eau inodore, mais bien d'un gaz carburé et *fortement odorant*.

Ce qui ressort de tout cela, c'est qu'il convient de prendre de grandes précautions dans l'emploi du gaz d'eau. Voici celles que la Commission, présidée par M. Lunge, propose d'instituer dans les fabriques qui font usage aujourd'hui de gaz d'eau (pur ou plus ou moins mélangé de gaz de générateur ou de gaz ordinaire), et qu'il conviendrait d'étendre à la consommation privée si l'usage de ce gaz s'y introduisait :

1° Il serait très utile que la conduite principale portât un appareil propre à vérifier la bonne étanchéité de la canalisation; cet appareil indiquerait si, après la fermeture du robinet d'arrivée, il n'est resté aucun bec ouvert par où le gaz s'échapperait sans brûler lorsqu'on rendrait l'arrivée au gaz. Il existe des appareils qui remplissent le but pro-

---

(1) *Zeitschrift für ang. Chem.*, 1888, p. 666.

(2) Devons-nous, au nom de l'hygiène, proscrire le gaz d'eau? Ne meurt-il pas par an des milliers de personnes dans les mines de houille, et les hygiénistes proposent-ils pour cela de les abandonner? Et le gaz d'éclairage ordinaire est-il donc toujours inoffensif? Il est singulier de voir des savants, des Américains, si essentiellement progressifs et ardents aux nouveautés, se porter champions contre un progrès industriel et économique aussi considérable. (*La Rédaction*.)

posé, appareils simples et peu coûteux. (Contrôleur de Muchall.) Ils ont l'avantage, outre la sécurité hygiénique qu'ils assurent, d'avertir le fabricant ou le consommateur des fuites fortuites, et d'éviter les déperditions qu'elles causent en restant ignorées.

Cet appareil de précaution devrait être obligatoire pour tous les consommateurs de gaz d'eau.

Il devrait être appliqué aussi sur les grandes conduites, de manière à prévenir des fuites souterraines qui souvent, comme on sait, ont causé, avec le gaz ordinaire, de graves accidents.

2° Il importe de recommander à tous ceux qui feraient des installations pour le gaz à l'eau de disposer les appareils, surtout les grilles pour le flambage des étoffes ou d'autres applications industrielles, de manière que les produits de la combustion soient menés en dehors du local. Par ce moyen, on enlèverait en même temps la quantité de gaz, souvent assez notable, qui échappe à la combustion. S'il ne s'agit que d'appareils d'éclairage ordinaires, il suffira le plus souvent de munir les portes ou fenêtres des ventilateurs dont l'usage, dans un but d'hygiène, est déjà très répandu. Mais si la combustion du gaz a lieu au-dessous de la hauteur d'homme, dans un poêle à gaz, par exemple, il faudra enlever les produits de la combustion et les conduire en dehors du local, à l'air libre ou dans une cheminée.

3° Enfin, il serait à souhaiter que l'on arrivât à communiquer au gaz d'eau, dès l'usine de fabrication, une odeur assez pénétrante et persistante pour que le fabricant et le consommateur soient avertis de toute fuite ou dégagement de gaz non brûlé. Des essais dans cette direction ont été faits dans diverses usines, et il semblerait que le mercaptan répond parfaitement à ce *desideratum*. Toutefois, de nouvelles expériences sont nécessaires pour s'assurer que le gaz rendu fortement odorant par de petites quantités de ce composé, ne perd pas plus ou moins complètement son odeur dans le parcours de longues conduites, ou bien, comme il arrive avec le gaz d'éclairage, dans la traversée d'une couche de terre, dans le cas où une fuite se déclarerait dans une conduite souterraine.

En résumé, les précautions indiquées par M. Lunge, sauf la troisième applicable au seul gaz d'eau en raison de son odeur propre à peu près nulle, sont celles mêmes que l'administration, en France, a imposées dès l'origine de l'éclairage au gaz. Toutefois, comme ces précautions sont, dans la pratique, tombées en désuétude, et que le contrôle institué par les règlements est le plus souvent nominal, dans le cas où le gaz d'eau prendrait de l'extension, il serait nécessaire de veiller à une plus stricte application des règles établies (1).

GAZ D'EAU COMPARÉ AU GAZ D'ÉCLAIRAGE (2)

Par F. Fischer.

Gaz d'éclairage. Lorsque l'on chauffe en vase clos du charbon minéral, il se dégage d'abord de l'eau, puis, la température s'élevant, de l'hydrogène, en partie libre, en partie combiné avec du carbone, et de l'oxygène pour la portion principale en combinaison avec du carbone sous forme d'oxyde ou de gaz carbonique.

Suivant l'élévation de la température et la durée du chauffage, la composition du gaz

---

(1) En France, à Paris du moins, les règlements de police exigent, dans chaque pièce, suivant l'importance des appareils à gaz qui s'y trouvent, un ou plusieurs ventilateurs de ce genre.

(2) Cette étude, très complète, de l'état actuel de la question de l'éclairage et du chauffage par le gaz, comporte une partie qui sort des attributions du *Moniteur scientifique*. Nous nous contentons d'en extraire les données chimiques les plus intéressantes et renvoyons, pour la partie mécanique, les détails de construction des générateurs, épurateurs, etc., au mémoire original (*Zeitschr. f. ang. Chemie*, 2, p. 149 et 239).

obtenu varie beaucoup ; c'est ainsi que Tieftrunk a trouvé aux diverses heures de la fabrication :

Composition du gaz après :

	1 heure (1).	2 heures.	3 heures.	4 heures.	5 heures (2).
	—	—	—	—	—
C^nH^m	13	12	12	7	0
CH^4	82	72	58	56	20
H	0	9	16	21	60
CO	3	2	12	11	10
Az	1	5	2	5	10

L. Wright obtient de la même quantité de charbon, suivant la température, de 8.25 à 12 mètres cubes d'éclairage dont voici la composition :

	Mètres cubes obtenus		
	8.25 (3)	9.7	12.0 (4)
	—	—	—
C^nH^m	7.55	5.83	4.51
CH^4	42.72	34.50	30.70
H	38.09	43.77	48.02
CO	8.72	12.50	13.96
Az	2.92	3.40	2.81

Le même auteur donne la composition du gaz à divers moments de la distallation. L'opération totale durant 6 heures, le gaz était :

	Après 10 minutes.	1 h. 30 min.	3 h. 25 min.	5 h. 35 min.
	—	—	—	—
C^nH^m	10.62	5.98	3.04	1.79
CH^4	57.38	44.03	33.54	22.58
H	20.10	38.33	52.68	67.12
CO	6.19	5.68	6.21	6.12
CO^2	2.21	2.09	1.49	1.50
Az	2.20	2.45	2.55	0.78
H^2S	1.30	1.42	0.49	0.11

Bunte (5) a publié des analyses analogues ; il s'agit du gaz *purifié*, obtenu en distillant de la houille de Westphalie, recueilli à certains intervalles.

	Après 30 minutes.	1 h. 15 m.	2 h. 15 m.	3 h. 15 m.	4 heures.
	—	—	—	—	—
C^nH^m	6.0	4.2	2.4	1.4	1.2
CH^4	45.4	36.9	34.2	29.6	27.6
H	37.1	48.9	53.5	58.2	61.1
CO	8.3	7.4	6.8	6.6	6.7
CO^2	1.8	2.0	1.1	0.7	0.7
Az	1.4	0.6	2.0	3.5	2.7

Le gaz non purifié contenait au début 4.0, vers la fin 1.4 de gaz carbonique.

Les analyses *complètes* du gaz d'éclairage sont peu nombreuses. Ci-dessous, celles du gaz de Heidelberg (n° 1), par Bunsen ; de celui de Koenigsberg (n° 2), par Blochmann et de celui de Hannover (n°s 3 et 4) par l'auteur.

(1) Gaz très éclairant.
(2) Gaz donnant plus de chaleur, peu éclairant.
(3) Gaz très éclairant.
(4) Gaz donnant plus de chaleur, peu éclairant.
(5) *J. Gasbel*, 1886, p. 594.

	1	2	3	4
	—	—	—	—
Benzine C^6H^6	1.33	0.66	0.69	0.59
Propylène C^3H^6 ...	1.21	0.72	0.37	0.64
Éthylène C^2H^4	2.55	2.01	2.11	2.48
Méthane CH^4	34.02	35.28	37.55	38.75
Hydrogène	46.20	52.75	46.27	47.60
Oxyde de carbone..	8.88	4.00	11.19	7.42
Acide carbonique..	3.01	1.40	0.81	0.48
Oxygène.........	0.65	»	traces	0.02
Azote...........	2.15	3.18	1.02	2.02

Calculons la puissance calorifique d'un gaz de composition moyenne (1) :

	Composition du gaz pour 100 volumes.	Chaleur de combustion :	
		1	2
	—	—	—
Benzine..................	0.8	283	272
Propylène...............	0.7	157	147
Éthylène................	2.3	345	322
Méthane................	36.0	3,420	3,074
Hydrogène..............	48.0	1,473	1,238
Oxyde de carbone.........	8.0	234	244
		5,922	5,297

De 100 kilogrammes de bon charbon à gaz, on tire, en bonne fabrication, 30 mètres cubes de gaz d'éclairage. Donc, de 1 kilogramme de charbon dont on peut estimer la chaleur de combustion à 8,000 calories, on obtient 0 mèt. cube 3 de gaz, valant, en chiffres ronds, 1600 calories.

Le gaz d'éclairage ne représente donc que 20 pour 100, approximativement, de la valeur de combustion totale du charbon employé à sa production.

Comme produits accessoires, on tire de 100 kilogrammes de charbon, 50 à 70 kilogrammes de coke dont il faut déduire toutefois les 10 à 25 kilogrammes de combustible nécessaires pour le chauffage des cornues ; de plus, le goudron et les eaux ammoniacales dont la valeur est essentiellement variable.

Lorsque ces produits accessoires se vendent bien, les dépenses de fabrication du gaz d'éclairage ressortent extrêmement minimes. C'est ainsi qu'il y a quelques années, en 1882-83, le goudron et l'ammoniaque étant très recherchés, le prix de revient du gaz s'établissait à Cologne à 0 pf. 83 le mètre cube (1 centime 0375).

Mais ces conditions n'ont pas duré, et dès l'exercice 1886-1887, le prix de revient ressortait à 3 pf. 4, soit 4 centimes 25.

La baisse du prix des goudrons et de l'ammoniaque n'est sans doute pas momentanée, car l'extension des usines à gaz, et surtout les perfectionnements apportés à la préparation du coke métallurgique dont on recueille aujourd'hui les produits concomitants, augmentent le disponible de ces produits alors que la demande reste à peu près stationnaire. La différence se ferait plus sensible encore si l'emploi du gaz d'éclairage comme gaz de chauffage et producteur de force mécanique se généralisait.

Gaz de générateur, gaz d'eau.

C'est une idée extrêmement raisonnable que celle qui consiste à gazéifier le coke resté dans les cornues comme résidu de la distillation de la houille. On atteint ce but en injectant dans les cornues de l'oxygène, soit libre (air atmosphérique); — on produit

(1) L'auteur se sert des données thermo-chimiques de Fabre et Silbermann, Berthelot et Thomsen. Les valeurs de la colonne 2 sont obtenues en diminuant les calories de combustion de 600 unités par kilogramme d'eau produite, parce que la vapeur d'eau y est admise refroidie à + 20°, à l'état gazeux et non ramenée à l'état d'eau à 0°, comme le veut la définition de la chaleur de combustion.

alors le gaz de générateur, — soit combiné sous forme de gaz carbonique ou sous forme de vapeur d'eau ; ce dernier système produit le gaz à l'eau ou gaz d'eau.

Nous serons brefs en ce qui touche le gaz de générateur. Ce gaz a en effet un pouvoir calorifique trop faible en raison de sa dilution par l'azote, pour pouvoir être économiquement distribué par de longues conduites. Son emploi paraît devoir être restreint à certaines opérations industrielles, à la métallurgie, au chauffage des cornues à coke, etc.

Les gaz extraits de la conduite principale de huit générateurs à Essen :

CO^2 —
CO —
CH^4 —
H —
Az —

contiennent au mètre cube 0 kil. 1667 de carbone. Leur pouvoir calorifique est :

Pour 0 mèt. cube 237 de CO	723 calories.
Pour 0 mèt. cube 019 de CH^4	162 —
Pour 0 mèt. cube 065 de H	168 —
	1053 calories.

De 1 kilogramme de charbon de la composition :

Carbone	79.4
Hydrogène	4.3
Azote	1.1
Soufre	0.6
Oxygène	7.2
Cendres	5.8
Eau	1.6
	100.0

dont le pouvoir calorifique peut être estimé à 7,950 calories (en calculant vapeur d'eau à 20° centigrades comme produit de la combustion de l'hydrogène), on obtient 4 mèt. cubes 52 du gaz ci-dessus dont le pouvoir calorifique est :

$$1053 \times 4{,}52 = 4{,}760 \text{ calories.}$$

Le gaz produit, refroidi à la température de 20°, ne contient donc que 60 pour 100 environ de la valeur calorifique du charbon employé à sa préparation.

Si le gaz est employé chaud à 100-120°, comme cela a lieu dans la plupart des usines, ou encore mieux, s'il est brûlé immédiatement à l'orifice de dégagement, la perte se trouve un peu réduite.

On obtient un meilleur rendement en gazéifiant le bois dans les générateurs. C'est ainsi que dans la verrerie de Grüneplan, de 1 kilogramme de bois de hêtre dont la composition est :

Carbone	42.2
Hydrogène	5.2
Oxygène	38.1
Cendres	0.5
Eau	14.0

on obtient 2 mèt. cubes 07 de gaz :

Gaz carbonique	6.95
Oxyde de carbone	28.60
Méthane	2.20
Hydrogène	8.54
Azote	53.71

représentant en chiffres ronds 70 pour 100 de la valeur combustible du bois.

La gazéification du charbon par le gaz carbonique paraît peu intéressante parce que le gaz carbonique revient plus cher que la vapeur d'eau. Elle a cependant une importance très grande en tant que réaction concomitante de la fabrication du gaz de générateurs ou du gaz d'eau. A ce point de vue, nous n'avons pas besoin d'en faire une étude séparée.

La baisse continue de la valeur des objets manufacturés oblige à rechercher tous les moyens d'économie. L'un des plus prochains et dont l'effet serait le plus général réside dans la production de la chaleur et par conséquent de la force motrice à meilleur marché.

Pour l'alimentation des cités ou de grandes usines en gaz à la fois éclairant et économique pour le chauffage et la production de force motrice, le gaz d'eau est le seul qui puisse concourir avec le gaz d'éclairage actuel.

L'idée d'appliquer le gaz formé par le passage de la vapeur d'eau sur le charbon fortement chauffé est assez ancienne. Dès 1824, J. Ibbetson brevetait en Angleterre un appareil à cet effet. Le gaz à l'eau qu'il obtenait était peu éclairant. Ce n'est qu'en 1832 que Jobard eut l'idée de communiquer au gaz d'eau la propriété qui lui manquait, en le saturant de carbures d'hydrogène liquides et volatils, obtenus par la distillation des goudrons ou des schistes bitumineux.

Pour ne parler que de quelques essais faits en France, nous rappellerons qu'en 1834, Selligne a monté, aux Batignolles, une usine où le gaz produit par la décomposition de l'eau et du charbon de bois passait dans des cylindres de fonte remplis de chaînes ou de débris de fer chauffés au rouge et sur lesquels coulait un filet continu d'huile de schiste. L'entreprise n'eut pas de suite à cause du prix de revient trop élevé de ce gaz.

C'est à M. Leprince, de Liège, que l'on doit la première application de la vapeur d'eau pour gazéifier le coke résidu de la distillation du gaz d'éclairage. Dans son système l'eau est décomposée par le coke incandescent dans la même cornue où s'opère la distillation sèche de la houille. Celle-ci est séparée du coke par une cloison longitudinale percée du côté opposé à l'arrivée des gouttes d'eau. Les gaz produits par l'action de l'eau sur le coke traversent la couche de houille en pleine distillation et se saturent des hydrocarbures produits dans cette partie de l'appareil.

On obtient de la sorte 40 à 50 pour 100 de plus d'une même quantité de houille.

En 1846, Gillard a proposé de donner au gaz d'eau le pouvoir éclairant en posant au sein de la flamme un petit cylindre de toile de platine. L'éclairage est plus fixe et fatigue moins l'œil. Ce système a été appliqué dans les ateliers de la maison Christophle.

Depuis on a trouvé avantage à remplacer le treillis de fil de platine par des fragments de magnésie agglomérée.

Nous ne nous occuperons pas, nous l'avons dit, de la description des appareils employés à la fabrication du gaz d'eau. Notons seulement que le principal progrès a consisté, dans cette préparation, à emprunter au charbon soumis à la décomposition, la chaleur nécessaire pour décomposer la vapeur d'eau, en injectant simultanément ou mieux alternativement de la vapeur d'eau et de l'air atmosphérique.

Le charbon une fois porté au rouge par l'air injecté est décomposé par un courant de vapeur d'eau. Le sens principal des réactions qui donnent naissance au gaz d'eau étant endothermique, au bout d'un temps donné, le charbon se trouve refroidi au point que toute réaction cesse; il faut alors le réchauffer et pour cela interrompre l'arrivée de vapeur et injecter de l'air. On obtient de la sorte, à intervalles déterminés, du gaz d'eau et du gaz de générateur.

A Essen, l'alternance est de 4 minutes pour la fabrication du gaz d'eau et de 11 minutes pour le réchauffement et la fabrication du gaz de générateur.

Suivant les données que l'auteur a pu contrôler, on produit, dans cette usine, par journée moyenne, 3,690 mètres cubes de gaz d'eau avec 3,256 kilos de coke. Le coke employé avait la composition suivante :

Carbone	84.8
Hydrogène	0.5
Azote (et oxygène)	2.1
Cendres	10.6
Eau	2.0

Le gaz d'eau produit offre, après 1, 2 1/2 et 4 minutes d'injection de vapeur, la composition :

	Après 1 minute.	2 minutes 1/2.	4 minutes.
CO^2	1.8	3.0	5.6
CO	45.2	44.6	40.9
CH^4	1.1	0.4	0.2
H	44.8	48.9	51.4
Az	7.1	3.1	1.9

Quant au gaz de générateurs, on n'a pu connaître la quantité produite, ce gaz étant immédiatement dirigé sous les générateurs à vapeur de l'usine. Sa composition moyenne était après 1, 6 et 10 minutes d'insufflation d'air :

	Après 1 minute.	6 minutes.	10 minutes.
CO^2	7.04	4.03	1.60
CO	23.68	28.44	32.21
CH^4	0.44	0.39	0.18
H	2.95	2.20	2.11
Az	65.89	64.94	63.90

La température de ces gaz, à la sortie du générateur, atteignait 500°.

La moyenne des analyses du gaz d'eau produit à l'usine d'Essen donne pour 1 mètre cube :

	Composition.	Valeur de combustion.
CO^2	3.3	0
CO	44.0	1,342
CH^4	0.4	34
H	48.6	1,254
Az	3.7	0
		2,630

1 kilogramme de coke fournit 1 m. cube 13 de gaz d'eau, dont la valeur de combustion égale 2,970 calories et qui contiennent 0 kilogr. 291 de carbone.

Les 0 kilogr. 557 de carbone restant étaient représentés par 3 m. cubes 13 de gaz de générateurs.

En résumé, des 7,000 calories latentes dans le coke, on retrouve :

Dans le gaz d'eau . . . . 2,970 calories = 42 pour 100.
Dans le gaz de générateur. . . . . 2,970 — = 42 pour 100.

Une partie de la chaleur perdue se retrouve dans l'eau qui protège les conduits d'injection d'air, et dans l'eau des cylindres purificateurs. Enfin, la vapeur d'eau qui arrive en excès dans les derniers moments de la période de fabrication du gaz d'eau en entraîne une partie.

Voici maintenant quelques données sur la valeur éclairante du gaz d'eau par le système de la bougie de magnésie de Fahnehjelm (1).

180 litres de gaz, avec une bougie de magnésie neuve, donnent un éclairage équivalant à celui de 22 à 24 bougies normales; après 60 heures, l'équivalent est réduit à 15-16 bougies.

(1) *Jahresb.*, 1886, p. 1143, fig. 306.

100 heures de bougie consomment donc de 0.8 à 1 mètre cube de gaz. Une bougie coûte 0 fr. 20 centimes. A Essen, le mètre cube de gaz d'eau ne revient pas tout à fait à 1 centime 1/4; les 100 heures de bougie s'établissent donc à 2 centimes 1/2 environ, c'est-à-dire à un prix bien inférieur à celui du gaz d'éclairage.

Si l'on tient compte du loyer ou de l'amortissement des conduites, le prix de revient s'élève un peu; mais, dans la majorité des cas, il reste inférieur, à égalité de lumière, à celui du gaz d'éclairage, même à celui de l'éclairage au pétrole.

Ce dernier point est fort important. L'éclairage par le gaz actuel est, en effet, trop cher pour supplanter partout l'éclairage à l'huile minérale. En 1886, l'Allemagne a importé 4 millions d'hectolitres de pétrole représentant une valeur de 50 millions de marks. Cette somme serait restée dans le pays si l'on avait pu transformer des charbons indigènes en un gaz d'éclairage à bon marché. Le gaz d'eau résoudrait le problème.

Dans quelles conditions convient-il de le préparer?

Si, dans les usines qui consomment pour des opérations de fusion, la production de vapeur, etc., le gaz des générateurs non éclairants et contenant sous un même volume moins d'énergie que le gaz d'éclairage ou le gaz d'eau ; si, disons-nous, la production, telle qu'elle est pratiquée à Essen, dans les usines Krupp, ou à Witkowitz, par l'action alternative de l'air et de la vapeur sur du coke, fournit une excellente utilisation du pouvoir calorifique du charbon, il faut, pour appliquer le gaz d'eau à l'alimentation des villes, réduire de beaucoup la proportion des gaz pauvres. Ceux-ci, les gaz de générateurs, pourraient être écoulés en partie aux fabriques voisines, pour la production de vapeur, ou employés en masse, à des emplacements déterminés, pour l'éclairage électrique des places, théâtres, grandes avenues, etc. Ils exigent l'emploi d'une canalisation spéciale.

Pour réduire la proportion des gaz pauvres, il faut d'abord ne pas opérer sur le coke, mais bien sur la houille; distiller d'abord celle-ci de la manière ordinaire, ensuite gazéifier le coke formé par des injections alternatives de vapeur d'eau et d'air, et recueillir séparément le gaz d'eau, qui peut être réuni au gaz direct de distillation, et le gaz de générateur que l'on emploierait, comme on vient de le dire (1).

Une partie du gaz des générateurs peut d'ailleurs utilement être employée à réchauffer extérieurement les générateurs du gaz durant la première période de distillation de la houille et durant la période suivante de gazéification du coke (2).

Avec la marche indiquée, on recueillerait les produits accessoires, goudron et eaux ammoniacales, comme avec la fabrication actuelle du gaz d'éclairage, peut-être même en plus grande quantité.

Comme il n'importerait plus de pousser la première distillation de la houille à fond, la chaleur des appareils étant moins élevée, il serait possible de diminuer de beaucoup la main-d'œuvre actuelle de la fabrication du gaz en rendant celle-ci continue. La houille, pénétrant dans les cornues au moyen d'un distributeur mécanique, y circulerait grâce à un agitateur hélicoïdal, et, après avoir abandonné à la distillation directe la plus grande partie de ses produits hydrogénés et oxygénés, arriverait, à l'état de coke, dans les générateurs proprement dits où elle seait soumise à l'action alternative de la vapeur d'eau et de l'air.

Il nous reste à examiner une objection qui s'est élevée contre l'emploi général du gaz

(1) A quand la transformation de la Compagnie parisienne d'éclairage et de chauffage par le gaz, en une Compagnie pour l'éclairage et le chauffage par le gaz et l'électricité? Il y a, dans le mémoire qu'on vient de lire, les éléments d'une transformation plus profitable pour le contribuable que celle qui pourrait résulter des luttes de notre Conseil municipal avec la Compagnie du gaz.

(2) C'est à peu près ce que Fages a essayé de faire, dès 1858, à Narbonne. Le charbon porté à haute température par insufflation d'air subissait pendant quelques minutes l'action de la vapeur d'eau; le gaz produit était recueilli à part. Lorsque le charbon cessait de réagir sur la vapeur, on remplaçait celle-ci par l'air, et ainsi de suite. Le gaz d'eau était carburé au moyen d'huiles légères de goudron ou de pétrole.

d'eau. Dès 1858, Langlois signalait la teneur élevée du gaz d'eau en oxyde de carbone, comme un danger d'autant plus grave que ce gaz n'ayant pas ou presque pas d'odeur ne signalait pas lui-même, comme le gaz d'éclairage, les fuites dans les conduites. L'assertion de Langlois a été combattue par divers arguments bons ou mauvais; parmi ces derniers, nous citerons l'idée, que l'on a cherché à accréditer, que le gaz d'éclairage ordinaire était au moins aussi riche en oxyde de carbone, sinon plus, que le gaz d'eau. D'anciennes analyses du gaz d'éclairage, qui y accusaient jusqu'à 36 et 40 pour 100 d'oxyde de carbone, pouvaient d'ailleurs justifier cette manière de voir. On a vu que, dans les conditions actuelles de fabrication, la teneur en oxyde de carbone du gaz d'éclairage est généralement inférieure à 10 pour 100. Dans le gaz d'eau, elle s'élève, au contraire, à 40 et même 50 pour 100.

F. Fischer oppose, aux craintes élevées par Langlois, cette raison de fait que plus de 150 villes des États-Unis sont éclairées actuellement au gaz d'eau (carburé), et que cette application si étendue n'a donné lieu à aucun inconvénient.

Nous verrons, par le mémoire suivant, que cette assertion est trop absolue, et que, s'ils ne sont pas de nature à faire écarter *à priori* l'usage du gaz d'eau, les dangers qu'il offre doivent cependant être pris en sérieuse considération.

UN DERNIER MOT SUR LE GAZ D'EAU

Nous trouvons dans le « *Zeitschrift für angewandte Chemie* » une note sur ce sujet, dont nous avons traité dans le présent numéro. Cette note, due à la plume autorisée de l'ingénieur E. Blass, qui a établi et qui dirige la fabrication du gaz d'eau dans les usines de Krupp à Essen, résume et met à néant les objections que la routine élève contre ce progrès économique *si considérable*.

C'est le sort commun de tous les produits nouveaux que d'être incriminés et chargés de tous les méfaits par les intéressés de l'ancien produit qu'il tend à remplacer. Le gaz d'eau n'échappe pas à la règle. Les mêmes objections, qui ont été élevées au début contre le gaz d'éclairage à la houille se tournent aujourd'hui contre le gaz d'eau. On se figure difficilement les effrayantes peintures que l'on a faites à l'époque des premières installations de gaz : empoisonnements en masse, périls d'explosion, incendies, etc., et aujourd'hui, il n'est pas une ville un peu importante qui ne s'éclaire au gaz.

Et comment cela s'est-il produit? est-ce qu'on ne pourrait pas, avec les agents d'éclairage anciens, produire une lumière aussi belle? ou n'a-t-on pas tenu compte des dangers du gaz d'éclairage réellement plus redoutables que ceux des lampes à huile, des chandelles et des bougies? Non. Les seules causes de l'extension de l'éclairage au gaz tiennent à ce que cette nouvelle lumière revenait à *meilleur marché* et était en même temps d'un emploi *plus commode*.

Il n'y a pas très longtemps que l'huile minérale est venue, à son tour, faire concurrence au gaz d'éclairage (1). Or, ce mode d'éclairage cause beaucoup plus d'accidents que le gaz; il est d'un emploi moins aisé, en raison de soins d'entretien continuels que nécessitent les lampes; lorsque les appareils sont mal préparés, ils font de la fumée et donnent une mauvaise lumière. Malgré tous ces désavantages, l'usage du pétrole se répand de jour en jour, parce qu'il est *plus économique*.

Ces mêmes causes produisent des effets constants dans toutes les branches d'activité.

Ne voyons-nous pas les réseaux de chemins de fer s'étendre toujours, malgré d'ef-

---

(1) Pas en France où les pétroles sont frappés de droits de douane, et, dans les grandes villes, de droits d'octroi énormes.

froyables accidents qui n'arriveraient pas si les gens voyageaient à pied? Mais les gens préfèrent prendre le chemin de fer parce que c'est *plus économique* et *plus commode*.

Et la dynamite n'est-elle pas beaucoup plus dangereuse que la poudre? et cependant on l'emploie partout, pour les mêmes raisons.

Nous tomberions dans le lieu commun, en citant d'autres exemples que chacun connaît.

Le public, qui n'ignore pas les dangers attachés à ces innovations, ne réclame pas pourtant la suppression du gaz, du pétrole, des chemins de fer, de la dynamite. Il demande qu'on emploie tous moyens, qu'on prenne toutes précautions pour réduire ces dangers à leur plus petite mesure. De là, pour chaque cas, une série de prescriptions légales qui ont pour but de diminuer les chances d'accident, mais qui ne doivent cependant, jamais, être tellement lourdes qu'elles équivalent à une sorte de prohibition.

C'est cependant ce qui vient de se produire, à l'occasion du gaz d'eau.

Le rapport déposé par les experts sur le bureau du Corps législatif de l'État du Massachusetts aboutira, s'il est adopté, à l'exclusion absolue de ce gaz. Il faut observer que ce document est le porte-parole des seuls adversaires du gaz d'eau, et qu'il porte, dans toutes ses parties, la marque du parti pris.

Remarquons aussi que cet État était le seul de tous les États de l'Union qui n'ait pas encore autorisé la fabrication du gaz d'eau; que, pratiquement, la prohibition n'y existe plus (elle n'est pas encore décrétée à nouveau), en sorte qu'aujourd'hui le gaz d'eau est fabriqué dans tous les États-Unis, et la statistique nous apprend que la moitié du gaz qui y est consommé est du gaz d'eau, dont l'usage se répand de jour en jour. Et pourquoi? parce que ce gaz est à *meilleur marché* que celui de la houille.

Non seulement ce gaz revient moins cher, mais il a encore, sur celui de la houille, d'autres avantages :

Premièrement, il brûle toujours, dans tous les cas, sans fumée.

Secondement, il peut être épuré jusqu'à la dernière trace de composés sulfurés, de manière que sa combustion ne dégage pas d'acide sulfureux qui détériore à la longue les plantes, les peintures (1), les métaux, etc.

Troisièmement, on sait que l'œil humain supporte sans fatigue la lumière la plus vive, à la condition qu'elle soit *fixe*. Ce n'est pas le cas avec les becs usuels qui brûlent le gaz d'éclairage. Avec le gaz d'eau, on obtient une lumière (par incandescence de bougies de magnésie), dont les oscillations sont extrêmement lentes, en raison de la masse beaucoup plus considérable de substance incandescente : donc pas de secousses, pas d'augmentation ou de diminution brusque. Et de là, l'impression extrêmement agréable à l'œil et l'absence de toute fatigue nerveuse.

Quatrièmement, dans l'industrie où l'on a souvent recours au gaz pour produire de hautes températures, pour les soudures ou d'autres travaux analogues, le gaz d'eau offre encore une remarquable supériorité : dans un bec simple, on fond un fil de platine qui, dans un bec de Bunsen bien réglé, arrive à peine au blanc.

En regard de tous ces avantages, le gaz d'eau n'offre qu'un seul inconvénient : c'est sa teneur élevée en oxyde de carbone; et la question qui se pose naturellement est celle-ci : que peut-on faire pour réduire au minimum le danger qui en résulte?

Tout d'abord, et c'est là le point le plus aisément réalisable, il importe de communiquer à ce gaz une odeur forte et persistante. On y arrive très bien (2).

Ensuite, il faut redoubler de précautions dans l'emploi de ce gaz et, avant tout, établir les conduites d'une manière plus soignée (3). Ce point est d'ailleurs aussi impor-

---

(1) Témoin les plafonds de Baudry à l'Opéra de Paris.

(2) A l'aide du mercaptan ou d'autres analogues.

(3) On sait que près d'un dixième, à Paris un douzième, croyons-nous, du gaz fabriqué, se perd dans les canalisations. Il suffit de voir comment celles-ci sont établies, le plus souvent, pour ne pas être surpris de cette perte considérable.

tant pour le gaz ordinaire que pour le gaz d'eau. Les employés chargés du service des compteurs devraient être dressés à vérifier, en même temps, l'étanchéité des conduites privées, et celles-ci devraient être munies réglementairement des appareils de contrôle nécessaires.

Ce contrôle ne servirait pas seulement à faire découvrir les fuites accidentelles, à vérifier les appareils et les installations des appareilleurs, mais il serait aussi, à mon avis, une garantie très efficace contre tous les dangers que peut entraîner l'usage du gaz d'eau comme agent de chauffage ou d'éclairage.

Après l'Amérique du Nord, l'Amérique du Sud, puis l'Océanie, les îles Sandwich et enfin, peut-être, Paris.

RECHERCHES SUR QUELQUES COMPOSÉS DU SOUFRE

Par M. le docteur H. Rebs.

(*Justus Liebig's Annalen*, t. 246, livraison 3.)

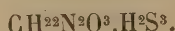
I. — Sur le persulfure d'hydrogène.

Le persulfure d'hydrogène observé pour la première fois par Scheele, fut étudié de plus près par Thénard qui constata que cette combinaison contenait, pour deux quantités atomiques d'hydrogène, 6 à 8 quantités atomiques de soufre. En 1868, A.-W. Hofmann (1) obtint, en traitant une solution alcoolique, saturée et froide, de strychnine par une solution alcoolique de sulfure d'ammonium contenant du soufre, des aiguilles cristallines rouge orangé dont la composition correspondait à la formule brute :



$$C^{21}H^{24}N^2O^2S^3.$$

Ce composé peut être considéré comme étant formé par l'union d'une molécule de strychnine à une molécule de trisulfure d'hydrogène :



$$C H^{22}N^2O^3.H^2S^3.$$

Hofmann affirme que la substance peut même être décomposée dans ce sens par un traitement approprié : lorsqu'on verse de l'acide sulfurique concentré sur les cristaux rouges, ceux-ci se décolorent, et, par l'addition d'une petite quantité d'eau, il se sépare des gouttes huileuses de persulfure d'hydrogène, tandis que le sulfate de strychnine reste en solution. Plus tard, E. Schmidt (2) obtint, dans des conditions analogues, des combinaisons de bisulfure d'hydrogène avec la strychnine et la brucine.

Que l'on conclue avec Hofmann à l'existence du trisulfure d'hydrogène, et avec Schmidt à celle du bisulfure d'hydrogène, ces conclusions restent nécessairement hypothétiques tant qu'on n'a pas obtenu ces sulfures à l'état libre.

Étant donné que les métaux alcalins forment quatre polysulfures, on pourrait admettre, vu les analogies chimiques qui existent entre les métaux alcalins et l'hydrogène, que celui-ci donnerait le même nombre de polysulfures. L'expérience seule pouvait mettre en lumière la question de l'existence de ces polysulfures.

Dans les recherches que j'ai instituées sur ce sujet, il s'agissait avant tout de préparer des polysulfures purs, exempts de sulfites, attendu que ceux-ci, traités par un acide, mettent en liberté du soufre et forment de l'acide sulfurique qui est à son tour

---

(1) *Berichte*, t. 1, p. 81.
(2) *Liebig's Annalen*, t. 180, p. 287.

décomposé par l'hydrogène sulfuré, avec mise en liberté de soufre. Il en résulte que la présence des sulfites dans les polysulfures en traitement, se traduirait par la formation d'une substance beaucoup plus riche en soufre (d'une solution de soufre dans le persulfure d'hydrogène) que n'aurait dû l'être le persulfure d'hydrogène à lui seul.

Thénard employa pour ses expériences le liquide obtenu par l'ébullition du soufre avec un lait de chaux, c'est-à-dire, un mélange d'une solution de supersulfure de calcium et d'hyposulfite de chaux.

Pour cette raison, il dut nécessairement obtenir, dans l'analyse de son produit, une teneur beaucoup plus élevée en soufre que ne le comportait la composition de la combinaison pure. Pour les expériences dont on va lire la description, je n'ai donc employé que des polysulfures de métaux alcalins et alcalino-terreux obtenus en traitant, à l'abri de l'air, leurs monosulfures par la quantité correspondante de soufre.

A. — Emploi des polysulfures de sodium pour l'obtention du persulfure d'hydrogène.

Préparation des polysulfures de sodium. — Des tubes de verre ont été remplis au tiers d'une solution alcoolique titrée de soude, et un courant rapide d'hydrogène sulfuré lavé y a été dirigé jusqu'à complète saturation du liquide. Il s'est formé d'abord une mousse blanche de monosulfure de sodium qui s'est redissoute sous l'influence de l'hydrogène sulfuré. Après saturation complète du liquide, on a ajouté à la solution formée de sulfhydrate de sodium son volume de soude alcoolique et on a agité. Le mélange tout entier s'est rapidement solidifié en une masse cristalline blanche de monosulfure de sodium à laquelle on a ajouté la quantité calculée de soufre sous forme de fleur de soufre sèche et bien épurée. Après avoir scellé les tubes, on les a chauffés au bain-marie jusqu'à complète dissolution du soufre, en agitant de temps en temps.

Par le refroidissement, il s'est séparé dans les tubes qui devaient contenir du bisulfure et du trisulfure de sodium, les cristaux jaunes, observés pour la première fois par Böttcher (1), de combinaisons correspondantes, tandis que dans les tubes qui ont servi à préparer le tétrasulfure et le pentasulfure, il ne s'est formé aucun précipité de cette sorte. Les solutions ainsi obtenues de tétrasulfure et de pentasulfure de sodium, de même que les solutions de bisulfure et de trisulfure de sodium obtenues à chaud, n'étant pas claires, on les a rapidement filtrées sous une cloche de verre dans des ballons, débarrassées de l'alcool par l'échauffement au bain-marie dans un courant d'hydrogène; on a dissous les résidus dans de l'eau bouillie et refroidie en vase clos, et on a versé les solutions dans des matras bouchés à l'émeri, qui contenaient de l'acide chlorhydrique modérément concentré (3 volumes d'acide chlorhydrique fumant pour 1 volume d'eau) et refroidi à l'aide de l'eau glacée.

La réaction a eu lieu avec dégagement d'hydrogène sulfuré et formation d'une émulsion qui s'est clarifiée peu à peu par le repos, ayant laissé déposer les gouttes huileuses de persulfure d'hydrogène qu'elle contenait en suspension. Ces gouttes ont formé, en se réunissant, une huile mobile. Le liquide qui surnageait celle-ci a été décanté, l'huile a rapidement été lavée à plusieurs reprises avec de l'eau glacée, et ensuite elle a été desséchée à la température ordinaire par l'agitation sur un filtre sec. L'huile ainsi obtenue a aussitôt été soumise à l'analyse. Pour effectuer celle-ci, je me suis servi de l'appareil suivant :

Un tube à essais à parois épaisses, de 1 centimètre environ de diamètre a été muni d'un bouchon traversé par deux tubes en verre, l'un droit et pouvant être fermé, l'autre formant angle droit et relié à un tube court à chlorure de calcium.

Le tube à chlorure de calcium était à son tour relié à un appareil à boules de Liebig rempli à moitié de potasse concentrée. Au bout libre de l'appareil venait se joindre un tube en V rempli de morceaux de potasse et semblable à celui employé dans l'analyse élémentaire.

---

(1) *Liebig's Annalen*, t. 223, p. 235.

Pour opérer l'analyse, l'huile contenue dans le tube à essais était décomposée, pour la plupart sans être pesée, par l'échauffement graduel et soigneux. La décomposition terminée, le soufre, qui restait dans le tube, était chauffé jusqu'à commencement de distillation. Après refroidissement, on ouvrait le tube droit traversant le bouchon et on aspirait de l'air sec à travers l'appareil. L'augmentation du poids de l'appareil à boules et du tube en V devait indiquer la quantité d'hydrogène sulfuré qui pouvait être comparée avec celle du soufre qui restait dans le tube.

Dans les analyses du persulfure d'hydrogène obtenu au moyen de différents polysulfures, j'indique la quantité de solution de soude employée pour l'obtention du monosulfure, et sa teneur en Na^2O, ainsi que la quantité de soufre employé pour transformer le monosulfure en polysulfure. Je désigne par le symbole Sh le soufre dégagé sous forme d'hydrogène sulfuré, et par le symbole Sr celui qui restait dans le tube à essais.

ANALYSES DU PERSULFURE D'HYDROGÈNE.

I. — *Persulfure d'hydrogène obtenu à l'aide du pentasulfnre de sodium.*

Employé : le monosulfure de sodium préparé avec 30 centimètres cubes d'une solution de soude contenant 9.3 pour 100 Na^2O, et 5 gr. 76 de soufre.

Trouvé : 0 gr. 0994 H^2S et 0 gr. 4320 S.

Sh : Sr = 1 : 4.6.

II. — *Persulfure d'hydrogène obtenu à l'aide du tétrasulfure de sodium.*

Employé : le monosulfure de sodium préparé avec 30 centimètres cubes d'une solution de soude contenant 9.3 pour 100 Na^2O, et 4 gr. 32 de soufre.

Trouvé : 0 gr. 2241 H^2S et 0 gr. 9768 S.

Sh : Sr = 1 : 4.6.

III. — *Persulfure d'hydrogène obtenu à l'aide du tétrasulfure de sodium.*

Employé : le monosulfure de sodium préparé avec 30 centimètres cubes d'une solution de soude contenant 9.3 pour 100 Na^2O, et 2 gr. 88 de soufre.

Trouvé : 0 gr. 0463 H^2S et 0 gr. 1811 S.

Sh : Sr = 1 : 4.1.

IV. — *Persulfure de sodium préparé avec le bisulfure de sodium.*

Employé : le monosulfure de sodium préparé avec 30 centimètres cubes d'une solution de soude contenant 9. 3 pour 100 Na^2O, et 1 gr. 44 de soufre.

Trouvé : 0 gr. 1270 H^2S et 0 gr. 5565 S.

Sh : Sr = 1 : 4.7.

De ces nombres analytiques, il ressort que *tous les quatre* polysulfures de sodium, traités en solution aqueuse par de l'acide chlorhydrique en excès, fournissent *toujours un et même persulfure d'hydrogène,* celui dont la composition répond à la formule :



$$H^2S^5.$$

B. — EMPLOI DES POLYSULFURES DE SODIUM POUR L'OBTENTION DU PERSULFURE D'HYDROGÈNE.

Pour obtenir d'autres données à l'appui de ce fait, j'ai aussi tâché de préparer du supersulfure d'hydrogène à l'aide des polysulfures de potassium.

Les polysulfures de potassium ont été préparés avec des solutions alcooliques titrées

de potasse de la même manière que les polysulfures de sodium. En saturant la solution par de l'hydrogène sulfuré, il ne s'est pas séparé de monosulfure de potassium solide; mais par l'addition de soufre et l'agitation, il s'est formé un précipité orangé qui, par l'échauffement au bain-marie du tube scellé, s'est redissous et ne s'est plus déposé par le refroidissement. A sa place sont apparus des cristaux jaunes du polysulfure correspondant. On a redissous ceux-ci par l'échauffement, on a laissé refroidir la dissolution, on a rapidement filtré sous une cloche, on a chassé l'alcool par la distillation au bain-marie dans un courant d'hydrogène sulfuré, et on a employé les solutions aqueuses des polysulfures de potassium pour préparer le persulfure d'hydrogène.

ANALYSES DU PERSULFURE D'HYDROGÈNE.

I. — *Persulfure d'hydrogène préparé à l'aide du pentasulfure de potassium.*

Employé : le monosulfure de potassium préparé avec 50 centimètres cubes d'une solution alcoolique de potasse contenant 8.8 pour 100 K^2O, et 5 gr. 98 de soufre.

Trouvé : 0 gr. 2949 H^2S et 1 gr. 2356 S.

Sh : Sr = 1 : 4.4.

II. — *Persulfure d'hydrogène préparé à l'aide du tétrasulfure de potassium.*

Employé : le monosulfure de potassium préparé avec 50 centimètres cubes d'une solution alcoolique de potasse contenant 8.8 pour 100 K^2O, et 4 gr. 50 de soufre.

Trouvé : 0 gr. 2932 H^2S et 0 gr. 3295 S.

Sh : Sr = 1 : 3.9.

III. — *Persulfure d'hydrogène préparé à l'aide du trisulfure de potassium.*

Employé : le monosulfure de potassium préparé avec 40 centimètres cubes d'une solution alcoolique de potasse contenant 8.8 pour 100 K^2O, et 4 gr. 50 de soufre.

Trouvé : 1 gr. 1535 K^2S et 0 gr. 5510 S.

Sh : Sr = 1 : 3.8.

IV. — *Persulfure d'hydogène préparé à l'aide du bisulfure de potassium.*

Employé : le monosulfure de potassium préparé avec 60 centimètres cubes d'une solution alcoolique de potasse contenant 8.8 pour 100 K^2O, et 1 gr. 80 de soufre.

Trouvé : 0 gr. 2230 H^2S et 0 gr. 8238 S.

Sh : Sr = 1 : 4.0.

Ces résultats montrent que les quatre *polysulfures de potassium* fournissent le même persulfure d'hydrogène ayant pour formule :



H^2S^5.

C. — EMPLOI DES POLYSULFURES DE BARYUM POUR L'OBTENTION DU PERSULFURE D'HYDROGÈNE.

Le polysulfure de calcium ayant été plusieurs fois employé pour l'obtention du persulfure d'hydrogène, j'ai cherché à préparer celui-ci à l'aide d'un autre métal alcalino-terreux, le baryum, en opérant de la même manière que dans le cas de polysulfures alcalins.

Dans les expériences de cette série, j'ai dissous de l'hydrate de baryte dans de l'eau chaude, filtré la solution chaude dans un ballon pouvant être fermé hermétiquement, et j'ai maintenu la solution assez chaude pour que la séparation des cristaux d'hydroxyde

de baryum ne pût pas avoir lieu. La teneur de cette solution en Ba O était de 5.1 pour 100. J'ai employé la même solution pour toutes les expériences. Après avoir saturé la solution chaude dans le tube par de l'hydrogène sulfuré et ajouté son volume de la solution d'hydrate de baryte et la quantité calculée de soufre, j'ai scellé le tube et chauffé au bain-marie. Il s'est trouvé que, dans la formation du pentasulfure de baryum, ainsi que dans celle du tétrasulfure de baryum, une certaine quantité de soufre est restée indissoute malgré que le contenu du tube a été chauffé à 100° pendant une journée et agité fréquemment.

Les solutions aqueuses ainsi obtenues, filtrées rapidement sous une cloche, ont aussitôt eté versées dans de l'acide chlorhydrique en excès, pour préparer le persulfure d'hydrogène.

ANALYSES DU PERSULFURE D'HYDROGÈNE.

I. — *Persulfure d'hydrogène obtenu à l'aide du pentasulfure de baryum.*

Employé : le monosulfure de baryum préparé avec 60 centimètres cubes de la solution de baryte contenant 5.1 pour 100 Ba O, et 2 gr. 7 de soufre,

Trouvé : 0 gr. 2546 H^2S et 1 gr. 1096 S.

Sh : Sr = 1 : 4.6.

II. — *Persulfure d'hydrogène obtenu à l'aide du tétrasulfure de baryum.*

Employé : le monosulfure de baryum préparé avec 60 centimètres cubes de la solution de baryte contenant 5.1 pour 100 Ba O, et 1 gr. 93 de soufre.

Trouvé : 0 gr. 0723 H^2S et 0 gr. 2730 S.

Sh : Sr = 1 : 4.0.

III. — *Persulfure d'hydrogène obtenu à l'aide du trisulfure de baryum.*

Employé : le monsulfure de baryum préparé avec 60 centimètres cubes de la solution de baryte contenant 5.1 pour 100 Ba O, et 1 gr. 28 de soufre.

0 gr. 1945 de substance ont fourni 0 gr. 0423 H^2S et 0 gr. 1475 S.

Sh : Sr = 1 : 3.7.

IV. — *Persulfure d'hydrogène obtenu à l'aide du bisulfure de baryum.*

Employé : le monosulfure de baryum préparé avec 60 centimètres cubes de la solution de baryte contenant 5.1 pour 100 Ba O, et 0 gr. 64 de soufre.

0 gr. 3818 de substance ont fourni 0 gr. 0843 H^2S et 0 gr. 2899 S.

Sh : Sr = 1 3.8.

On voit d'après ces résultats que les solutions aqueuses des polysulfures *différents* de baryum fournissent, eux aussi, un et même persulfure d'hydrogène ayant pour formule :



$$H^2S^5.$$

La formation d'un et même persulfure d'hydrogène par les polysulfures différents a lieu dans les conditions suivantes : dans les pentasulfures alcalins ou alcalino-terreux, il y a simple échange de métal contre la quantité équivalente d'hydrogène.

Dans les polysulfures inférieurs, au contraire, le polysulfure d'hydrogène qui se forme d'abord, se décompose immédiatement en $H^2S^5 + x\ H^2S$, comme le montrent les équations suivantes :



$$4\ H^2S^5 = 4\ H^2S^5.$$



$$4\ H^2S^4 = 3\ H^2S^5 + 1\ H^2S.$$



$$4\ H^2S^3 = 2\ H^2S^5 + 3\ H^2S.$$

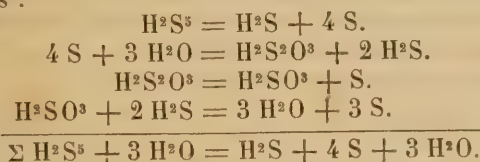


$$4\ H^2S^2 = 1\ H^2S^5 + 3\ H^2S.$$

Cette manière de voir est encore confirmée par le fait que, dans la préparation du persulfure d'hydrogène avec le polysulfure le plus élevé, on observe que le plus grand rendement en cette substance a pour corollaire le dégagement le moins considérable d'hydrogène sulfuré.

Propriétés du supersulfure d'hydrogène obtenu.

Le persulfure d'hydrogène présente une huile mobile et transparente d'un jaune clair, possédant une odeur particulière. Sa densité, déterminée à 15° à l'aide de la balance de Westphal, a été trouvée égale à 1.11 (moyenne de quatre observations). Gardé à l'état sec dans un tube fermé, le supersulfure d'hydrogène ne se décompose que très lentement. En présence de l'eau, il se décompose rapidement avec dégagement d'hydrogène sulfuré et séparation de soufre. La décomposition peut être représentée par les équations suivantes :



$$H^2S^5 = H^2S + 4\,S.$$
$$4\,S + 3\,H^2O = H^2S^2O^3 + 2\,H^2S.$$
$$H^2S^2O^3 = H^2SO^3 + S.$$
$$H^2SO^3 + 2\,H^2S = 3\,H^2O + 3\,S.$$
$$\Sigma\; H^2S^5 + 3\,H^2O = H^2S + 4\,S + 3\,H^2O.$$

II. — Sur les sulfures de phosphore.

En chauffant à 260° dans un tube scellé un mélange de phosphore, de soufre et de sulfure de carbone, Ramme (1) obtint les combinaisons cristallisées suivantes de phosphore et de soufre :



$$P^2S^5, PS^2 \text{ et } P^4S^3.$$

Mais il ne réussit pas à obtenir la combinaison P^2S^3, ce qui le conduisit à révoquer en doute l'existence de celle-ci.

J'ai cherché à préparer du trisulfure de phosphore par la méthode de Kékulé, en fondant du phosphore rouge avec du soufre dans la proportion de 2 P : 3 S, en réduisant en poudre la masse gris foncé obtenue et en la chauffant à des températures de plus en plus élevées en tube scellé avec du sulfure de carbone. Mais comme déjà à la température de 180°, les tubes détonaient violemment, j'ai cherché et trouvé une autre méthode, moins dangereuse, qui fournît de très bons résultats.

Dans un tube à distillation ordinaire, on introduit une capsule en papier buvard qui reçoit la masse obtenue par la fusion du phosphore rouge avec la quantité nécessaire de fleur de soufre pure, on ferme par un bouchon le bout supérieur et large du tube, et on insère dans le bout inférieur un bouchon traversé par deux tubes, dont l'un se rend dans un ballon partiellement rempli de sulfure de carbone, et l'autre est relié à un condenseur à reflux surmonté d'un tube à chlorure de calcium.

Le tout présente donc un appareil à extraction.

Le ballon contenant du sulfure de carbone est chauffé au bain-marie, les vapeurs de sulfure de carbone montent dans le tube à distillation, épuisent la combinaison de phosphore et de soufre qu'il renferme, et retombent dans le ballon où la combinaison de soufre et de phosphore commence au bout d'un certain temps à cristalliser.

De cette façon, j'ai préparé les combinaisons suivantes :

A. — *Pentasulfure de phosphore.*



$$P^2S^5.$$

J'ai obtenu cette substance en épuisant par du sulfure de carbone la masse résultant de la fusion de 43 gr. 3 de fleur de soufre avec 16 gr. 7 de phosphore rouge.

(1) *Berichte*, t. 12, p. 940 et 1350.

Le pentasulfure de phosphore cristallisé offre des cristaux jaune clair difficilement solubles dans le sulfure de carbone. Ces cristaux ne diffèrent en rien de ceux préparés et analysés par Ramme et autres.

B. — *Trisulfure de tétraphosphore.*



P^4S^3.

33 gr. 8 de phosphore rouge et 26 gr. 2 de fleur de soufre intimement mélangés ont été fondus dans un courant d'acide carbonique, et le produit en a été épuisé par du sulfure de carbone. Ce produit étant *très soluble* et ne cristallisant pas dans le sulfure de carbone, on a dû chasser ce dissolvant. En refroidissant, le liquide a laissé déposer des cristaux en forme de lances. Ceux-ci ont été redissous dans une très petite quantité de sulfure de carbone et le liquide a été abandonné à la cristallisation. Après évaporation complète du sulfure de carbone, dans un espace sec à la température ordinaire, les cristaux avaient leur point de fusion situé à 165°.

L'analyse des cristaux a donné les résultats suivants :

	Trouvé :	Théorie : P^4S^3
P	55.7	56.4
S	43.9	43.6

C. — *Trisulfure de phosphore.*

Pour préparer le *trisulfure de phosphore*, 37 grammes de fleur de soufre et 24 grammes de phosphore rouge intimement mélangés ont été fondus dans un courant d'acide carbonique. Le produit était très difficilement soluble dans le sulfure de carbone.

Le premier dépôt formé dans le ballon était constitué par des prismes jaune sale réunis en faisceaux, qui, comme le montre l'analyse suivante, contenaient plus de phosphore qu'il ne convenait à la combinaison P^2S^3 :

	Trouvé :	Théorie : P^2S^3
P	41.8	39.2
S	58.1	60.8

La liqueur mère de ces cristaux a été soutirée et soumise à la distillation au bain-marie. On a obtenu un résidu jaune de soufre qui, séparé du produit facilement soluble à froid dans le sulfure de carbone, a été soumis à l'analyse.

$$\text{Trouvé : } S = 53.0 \text{ pour } 100.$$

Cette combinaison s'approche beaucoup de PS, qui exige :

$$S = 50.8 \text{ pour } 100.$$

L'extraction de la masse dans l'appareil a été continuée avec du sulfure de carbone frais et les produits obtenus, formés par des cristaux prismatiques, durs et brillants, ont été analysés :

Première expérience.

	Deuxième extraction.	Troisième extraction.
P	36.5	—
S	63.1	64.6

Seconde expérience.

	Deuxième extraction.	Troisième extraction.	Quatrième extraction.
P	—	34.9	—
S	63.5	64.4	64.7

Il résulte de ces nombres qu'aucune des combinaisons obtenues ne renferme le trisulfure de phosphore à l'état pur et que la teneur en soufre des cristaux obtenus dans les dernières cristallisations se rapprochait de 65 pour 100. Pour la combinaison PS^2, Ramme avait trouvé S = 67.2 pour 100. Comme par leur aspect et leur point de fusion (290° à 300°) mes cristaux ne différaient presque pas de ceux obtenus par Ramme, il faut admettre qu'ils étaient pour la plupart composés par la combinaison PS^2 ou P^3S^6 et que les cristaux des premières cristallisations contenaient peut-être la combinaison PS. La teneur en soufre du corps resté en solution dans le sulfure de carbone semblait prêter quelque appui à cette supposition.

Pour déterminer si effectivement une combinaison PS pouvait être préparée, j'ai fait fondre dans un courant d'acide carbonique du soufre et du phosphore dans des proportions correspondant à la formule ci-dessus. Il s'est produit une violente réaction, et une portion du contenu du ballon s'est volatilisée en forme de vapeurs blanc jaunâtre. Le résidu est resté, même par le refroidissement, mou et visqueux. Il a été agité avec du sulfure de carbone jusqu'à ce qu'il se soit séparé en deux corps, l'un soluble dans le sulfure de carbone, l'autre insoluble dans ce dissolvant. La portion insoluble a été introduite dans l'appareil à extraction décrit plus haut, et traitée par du sulfure de carbone. Le premier produit d'extraction, cristallisé et peu soluble dans le sulfure de carbone, a donné à l'analyse 58.2 pour 100. La combinaison P^2S^3 exige 60.8 pour 100 de soufre. Le produit obtenu dans le premier traitement de la masse fondue par du sulfure de carbone est très fusible et est très probablement constitué par la combinaison :



$$P^4S^3.$$

Il en semble résulter que, par la méthode qui vient d'être décrite, on pourrait obtenir la combinaison P^2S^3.

III. — Sur les sels barytiques des acides éther-sulfuriques.

Suivant les recherches de A.-H. Church (1), il se forme dans l'action de l'eau sur le sulfate neutre de méthyle, un acide méthylsulfurique, dont la neutralisation par du carbonate de baryte fournit un sel de baryum qui, avec la même composition chimique, jouit d'une stabilité beaucoup plus considérable que celui qui est formé par l'acide méthylsulfurique résultant de l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool méthylique.

Le premier sel, que Church désigne par le nom de sel barytique de l'acide « β-sulfométhylique », différerait du second, le sel barytique de l'acide « α-sulfométhylique », en ce qui suit :

1° Les cristaux du sel β peuvent être chauffés à 100° sans se décomposer, tandis que le sel α s'est décomposé à cette température.

2° Le sel β, soumis à l'ébullition en solution aqueuse, reste *inaltéré* et peut même être évaporé à siccité sans se décomposer. Dans les mêmes conditions, le sel α se décompose.

3° L'azotate mercureux produit dans la solution du sel α un précipité grisâtre, et dans celle du sel β un précipité blanc.

L'existence de ces deux acides est admissible, ainsi que l'a démontré Geuther dans son traité sur la *Constitution des doubles combinaisons des sels des acides sulfoniques avec les éthers neutres de l'acide sulfurique*, etc. (2). Suivant Geuther, l'acide α-sulfométhylique pourrait être considéré comme dérivant d'*une* molécule d'acide sulfurique, et l'acide -sulfométhylique comme dérivant de *deux* molécules d'acide sulfurique.

Pour résoudre cette question, qui présente un grand intérêt au point de vue de la

---

(1) *Chemisches Centralblatt*, 1856, p. 146.
(2) *Annalen*, livraison 288, p. 299.

théorie, il m'a semblé utile de vérifier les assertions de Church et de refaire ses expériences.

A. — *Préparation des sels de baryum des acides α-méthylsufurique et β-méthylsulfurique.*

Sel de l'acide α-méthylsulfurique. — 50 grammes d'alcool méthylique pur ont été mélangés dans un gobelet avec 100 grammes d'acide sulfurique concentré, abandonnés pendant une journée à une température modérément chaude et ensuite versés lentement dans une capsule de porcelaine contenant dix fois leur volume d'eau distillée froide et le mélange a été neutralisé par du carbonate de baryte finement trituré sous l'eau. Après addition d'un petit excès de carbonate, la solution a été soumise à l'ébullition pendant une demi-heure et séparée par filtration du sulfate et du carbonate de baryte. La portion filtrée, additionnée d'une petite quantité de carbonate de baryte finement trituré, a été lentement évaporée. La concentration de la solution étant devenue plus forte, il s'est séparé de sulfate de baryte. Le liquide a été filtré à plusieurs reprises, et la portion filtrée a été abandonnée dans le vide sur de l'acide sulfurique. Au bout d'un certain temps, le liquide a laissé déposer de grandes tablettes transparentes.

Sel de l'acide β-méthylsufurique. — J'ai pris pour point de départ le sulfate neutre de méthyle que j'avais préparé moi-même en faisant distiller un mélange d'alcool méthylique et d'acide sulfurique. Nombre d'expériences ont démontré que l'on obtient le meilleur rendement en l'éther pur, à savoir, 20 pour 100 de l'alcool employé, lorsqu'on prend 6 parties d'acide sulfurique concentré pour 1 partie d'alcool méthylique. Pour purifier l'éther, on décante l'eau sentant fortement l'acide sulfurique, on lave à plusieurs reprises l'éther avec de l'eau froide, on le fait sécher par décantation et transvasement dans des matras secs, et on rectifie. La majeure partie du produit passe à 184°, le reste passe entre 184° et 186°, en laissant un résidu peu considérable d'acide sulfurique bruni.

10 grammes de sulfate neutre de méthyle ont été mélangés avec 20 fois leur volume d'eau distillée, le mélange a été introduit dans des tubes de verre et ceux-ci ont été scellés et chauffés à 35° environ, jusqu'à ce que l'éther ait complètement disparu. Les contenus des tubes ont été recueillis dans une capsule de porcelaine, et le sel de baryum a été préparé comme je l'ai décrit plus haut.

Contrairement aux observations de Church, j'ai constaté que, par l'ébullition de la solution concentrée, il s'est séparé, dans ce cas aussi, du sulfate de baryte. Abandonnée pendant longtemps dans le vide sur de l'acide sulfurique, la solution filtrée a laissé déposer des cristaux en forme de tablettes semblables à ceux formés par l'acide α-méthylsulfurique. Les uns comme les autres s'effleurissent facilement, étant abandonnés pendant longtemps sur de l'acide sulfurique.

B. — *Propriétés des sels de baryum des acides α-méthylsulfurique et β-méthylsulfurique.*

Pour déterminer si, comme l'affirme Church, les deux sels se conduisent différemment étant chauffés à 100°, j'ai broyé une certaine quantité de ceux-ci et j'ai fait sécher la poudre cristalline entre des feuilles de papier buvard. J'ai placé ensuite la poudre des deux sels, en quantités à peu près égales, dans des creusets de porcelaine et chauffé pendant une demi-heure environ à 100° au bain d'air.

Au bout de ce temps 0 gr. 6425 de sel α ont perdu de leurs poids :

0 gr. 0827 ou 12.9 pour 100 de la substance employée ;
0 gr. 6135 de sel β ont perdu 0 gr. 0798 ou 13.0 de la substance employée.

Il en résulte que non seulement les deux sels ont perdu, par l'échauffement à 100°, leur eau de cristallisation, mais ils ont encore subi une décomposition qui a été sensiblement la même dans les deux cas. Je m'en suis convaincu en traitant par l'eau les

deux résidus: l'eau a dissous une certaine quantité d'acide sulfurique, tandis que la totalité de baryum est restée indissoute à l'état de $BaSO^4$.

Différentes expériences ont été faites en vue de déterminer quel était l'espace le plus court de temps nécessaire pour la complète décomposition des quantités égales des deux sels. Il a été établi qu'un quart d'heure d'échauffement suffit pour décomposer totalement les quantités employées ci-dessus des deux sels.

Pour vérifier l'autre assertion de Church, à savoir que les deux sels se comportent différemment avec le nitrate mercureux, j'ai dissous dans l'eau des quantités égales des deux sels et j'ai ajouté aux solutions mêmes quantités de nitrate mercureux. Il s'est formé; dans les deux cas, des précipités parfaitement blancs, qui ne se distinguaient par aucune nuance de coloration. De ce que Church a obtenu, avec le sel β, un précipité gris, il faut conclure qu'il a opéré sur une préparation souillée d'impuretés.

Ainsi que je l'ai mentionné plus haut, les solutions aqueuses concentrées des deux sels se décomposent partiellement à l'ébullition avec séparation du sulfate de baryte.

Church affirme que, dans l'action de l'eau sur le sulfate de méthyle, il se forme toujours de l'acide β-sulfométhylique. J'ai décomposé du sulfate de méthyle par l'agitation à la température ordinaire, avec de l'eau froide, et j'ai préparé, à l'aide de la solution obtenue, le sel de baryum.

Celui-ci présentait le même aspect et se comportait de la même manière que les sels obtenus antérieurement:

0 gr. 6268 de *poudre* cristalline ont perdu, étant exposés pendant un quart d'heure à la température de 100°, 0 gr. 0880 ou 14.0 pour 100.

0 gr. 6180 de cristaux non concassés ont perdu, dans les mêmes conditions, 0 gr. 0657 ou 10.6 pour 100.

Dans les deux cas, les substances se sont complètement décomposées, attendu que, par l'agitation des liquides avec de l'eau froide, il s'est déposé du sulfate de baryte, et l'addition de chlorure de baryum a produit dans les solutions filtrées un fort précipité de sulfate de baryte.

Soumis à l'ébullition en solution aqueuse concentrée ou traité par du nitrate mercureux, ce sel a montré les mêmes propriétés que les sels décrits plus haut.

J'ai répété plusieurs fois cette expérience en en modifiant les conditions, et, dans tous les cas, j'ai obtenu un sel qui ne différait en rien des sels précédemment préparés.

Il ressort donc de ces expériences que le sel de baryum obtenu à l'aide de l'acide méthylsulfurique *ne diffère pas* de celui préparé par l'addition d'alcool méthylique à une solution concentrée d'acide sulfurique.

C. — *Préparation des sels de baryum des acides α-éthysulfurique et β-éthylsulfurique.*

Sel de l'acide α-éthylsulfurique. — Pour préparer l'acide éthylsulfurique, j'ai mélangé 50 grammes d'alcool éthylique absolu avec 50 grammes d'acide sulfurique concentré et abandonné le mélange pendant une journée à une chaleur modérée. J'ai ensuite préparé le sel de baryum en neutralisant le liquide par du carbonate de baryte. La solution concentrée de ce sel, soumise à l'évaporation, s'est partiellement décomposée avec séparation de sulfate de baryte, mais la décomposition a été ici moins grande que dans la solution de la combinaison méthylique correspondante. Abandonnée dans le vide sur de l'acide sulfurique, elle a laissé déposer des tablettes transparentes qui étaient moins sujettes à exflorescence que celles du sel méthylique.

Sel de l'acide β-éthylsulfurique. — Différentes expériences effectuées dans le but de préparer le sulfate neutre d'éthyle en distillant des mélanges d'alcool éthylique et d'acide sulfurique, n'ont donné qu'un rendement très peu considérable en éther. Quelles que fussent les proportions dans lesquelles les substances étaient employées, le mélange, ayant atteint son point d'ébullition, laissait toujours déposer une grande quantité de charbon gélatineux et ne fournissait qu'une très petite quantité de sulfate d'éthyle. Cinq expériences ont fourni une quantité d'éther à peine suffisante pour la

préparation de l'éthylsulfate de baryte. L'éther a été lavé avec de l'eau froide, les traces de l'acide sulfurique ont été neutralisées par du carbonate de potasse, la solution a été encore une fois lavée, séchée par transvasement réitéré dans des vases secs et finalement abandonnée sur de l'acide sulfurique jusqu'à complète clarification.

6 grammes de cet éther ont été mélangés avec 20 fois leur volume d'eau distillée, le mélange a été placé dans trois tubes de verre et chauffé pendant une demi-journée au bain-marie, les tubes étant fréquemment agités. Au bout de ce temps, l'éther a complètement disparu. Les contenus des tubes ont été versés dans une capsule de porcelaine et neutralisés par du carbonate de baryte.

La portion filtrée a été évaporée au bain-marie, sans qu'il se soit séparé une quantité aussi considérable de sulfate de baryte que dans le cas du sel méthylique correspondant. Abandonnée dans le vide sur de l'acide sulfurique, la solution a laissé déposer de petites tablettes qui ne s'effleurissaient pas aussi facilement que les cristaux du sel méthylique.

D. — *Propriétés des sels de baryum des acides α-éthylsulfurique et β-éthylsulfurique.*

De même que les deux méthylsulfates de baryte, les deux éthylsulfates de baryte, desséchés entre des feuilles de papier buvard, ont été réduits en poudre et celle-ci a été itérativement exprimée dans du papier buvard jusqu'à complète dessiccation.

Les poudres sèches des deux sels ont été versées, en quantités égales, dans deux creusets de porcelaine qui ont été exposés, au bain d'air, à 100° pendant un quart d'heure.

0 gr. 6679 du sel α ont perdu 0 gr. 0685 ou 10.3 pour 100.

0 gr. 6786 du sel β ont perdu 0 gr. 0706 ou 10.4 pour 100.

Après l'échauffement, les résidus des deux sels ne se sont pas brunis, mais, traités par de l'eau froide, ils ont laissé déposer une petite quantité de sulfate de baryte. Dans les deux cas, les portions filtrées n'ont pas donné de précipité avec le chlorure de baryum. Au contraire, traitées par l'acide sulfurique, elles ont fourni de forts précipités de sulfate de baryte. Dans les deux cas, les solutions contenaient donc de grandes quantités d'éthylsulfate de baryte non décomposé.

Ces expériences montrent : 1° que les deux éthylsulfates de baryte se décomposent en proportions égales à la température de 100° ; et 2° que l'éthylsulfate de baryte est plus stable que le méthylsulfate de baryte.

Traitées par du nitrate mercureux dans les mêmes conditions que les solutions des sels méthyliques, les solutions des deux éthylsulfates de baryte ont donné des précipités blancs, parfaitement identiques.

Ainsi que je l'ai mentionné plus haut, la décomposition qui se produit dans les solutions aqueuses bouillantes des deux sels est la même dans les deux cas.

Le résultat de cette recherche peut donc être résumé comme il suit :

1° Quel que soit le mode de préparation des acides méthylsulfurique et éthylsulfurique, ils fournissent respectivement un seul et même méthylsulfate de baryte et un seul et même éthylsulfate de baryte. L'assertion contraire de Church est erronée.

2° L'éthylsulfate de baryte résiste mieux à la chaleur et est plus stable en solution aqueuse que le méthylsulfate de baryte.

IV. — Sur l'anhydride sulfurique.

Ainsi que l'on sait, M. C. Marignac et C. Schulz-Sellack (1) trouvèrent qu'il existe *deux* modifications isomères de l'anhydride sulfurique; l'une liquide, l'autre cristalline à la température ordinaire. La modification liquide se transformerait dans la modification solide.

---

(1) *Pogg. Ann.*, t. 139, p. 480.

En se basant sur les résultats de ses expériences personnelles, R. Weber (1), déclara qu'il n'existe qu'*un seul* anhydride sulfurique qui présente à la température ordinaire un liquide clair dont le point d'ébullition est situé à 46°.2 et le point de congélation à 14°.8. Quant à l'autre modification découverte par Marignac et Schulz-Sellack, elle n'est qu'une combinaison d'anhydride sulfurique et d'eau.

Schulz-Sellack a laissé sans réponse la publication de Weber. Mais Marignac (2) a fait de nouvelles observations et a constaté que le point de fusion de son anhydride solide changeait de jour en jour et devenait graduellement plus bas. Marignac en a conclu que le changement graduel du point de fusion après refonte réitérée devait être attribué, soit à une transformation isomère, soit à une transformation de l'état de combinaison entre l'anhydride et l'eau.

Marignac ne tient donc pas pour inadmissible la manière de voir de Weber, quoiqu'il fasse en même temps remarquer que les analyses de l'anhydride liquide et de l'anhydride solide ont démontré que tous les deux corps ont une composition correspondant à la formule SO^3. L'anhydride solide doit par conséquent contenir une très petite proportion d'eau.

La question de l'existence de plusieurs anhydrides sulfuriques présentant un grand intérêt théorique, j'ai entrepris de répéter et de vérifier les expériences de Weber.

Pour préparer l'anhydride sulfurique ordinaire, j'ai soumis de l'acide sulfurique à la distillation dans une cornue spacieuse. L'anhydride brut s'est déposé sur la partie antérieure de la cornue que j'ai eu le soin de refroidir et de bien prémunir contre l'entrée de l'air humide. En chauffant ensuite au feu nu cette partie de la cornue, j'ai fondu les cristaux blancs de l'anhydride et recueilli le produit dans une cloche courbe dont j'ai aussitôt scellé le bout.

Le liquide introduit dans la cloche s'est solidifié, en refroidissant graduellement, en aiguilles blanches qui ne fondaient plus par l'échauffement à 30° ; mais en plongeant la cloche dans de l'eau chaude, les cristaux ont été de nouveau fondus et le tout a été versé dans une partie de la cloche munie de deux protubérances faciles à étirer. Après refroidissement cette partie de la cloche a été placée dans un vase contenant de l'eau froide. Les cristaux blancs sont en partie entrés en fusion en laissant une sorte de bouchon translucide et gélatineux qui se mouvait dans le liquide. J'ai continué la distillation jusqu'à ce que le tiers environ du liquide eût passé dans la partie froide de la cloche et j'ai enlevé au chalumeau la portion de la cloche qui contenait le résidu de l'anhydride. Après s'être solidifiée la portion distillée a de nouveau été fondue et jetée dans l'autre partie de la cloche où je l'ai laissé refroidir et soumis à une nouvelle distillation. J'ai répété cette opération plusieurs fois.

De cette façon, j'ai obtenu une substance blanche, fusible à 14°.8 et cristallisant en aiguilles longues, larges et transparentes, qui sont restées inaltérées après être gardées pendant des années entières. En hiver, la substance se solidifiait dans la cloche en gardant toujours les caractères de ses cristaux ; en été, elle se liquéfiait et ne manifestait aucune tendance à se transformer en une autre modification. Cette stabilité de l'anhydride sulfurique ainsi obtenu prouve amplement que les cristaux blancs obtenus par Marignac et Schulz-Sellack n'étaient qu'une combinaison d'anhydride sulfurique et d'eau, car l'anhydride liquide donne toujours naissance à des cristaux de cette sorte en arrivant au contact de l'air, c'est-à-dire en se combinant à l'humidité que celui-ci contient.

J'ai eu l'occasion d'essayer, au bout de deux ans, la stabilité de l'anhydride pur préparé comme il a été décrit plus haut.

La substance a gardé toutes ses propriétés, malgré qu'elle se solidifiait régulièrement tous les hivers et se liquéfiait tous les étés.

(1) *Poggendorffsche Annalen*, livraison 159, p. 313.
(2) *Jahresber. f. Chem.*, etc., 1879, p. 209.

DES PROCÉDÉS DE FABRICATION DE LA SOUDE AU POINT DE VUE DE LA THERMOCHIMIE ET DE L'ÉLECTROLYSE

Conférence faite à Liverpool,

Par le docteur F. de HURTER.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, novembre 1888, p. 719.)

Au printemps dernier, mon savant ami, M. le professeur Lunge, publiait une intéressante étude sur les réactions chimiques qui interviennent dans le procédé Leblanc, envisagées au point de vue thermochimique. Cette étude fut bientôt suivie d'une autre annonçant le succès du procédé Chance pour la récupération du soufre des charrées de soude. Dans ces deux études, le professeur Lunge exprime plusieurs idées très intéressantes que je vais essayer de vous exposer brièvement.

Le procédé Chance forme le dernier anneau d'une chaîne complète de réactions formant un cycle, et il réduit les matières premières nécessaires pour la fabrication de la soude et des composés chlorés par le procédé Leblanc aux seules théoriquement nécessaires comme renfermant les parties intégrantes des produits à obtenir, c'est-à-dire la soude et le chlorure de chaux. Ces matières premières sont le chlorure de sodium, le carbonate de chaux et l'oxygène. Les réactifs qui interviennent au cours de la fabrication et n'entrent pas dans la composition finale des produits, c'est-à-dire le soufre, le nitrate de soude et le bioxyde de manganèse, sont constamment récupérés.

En dehors du point de vue quantitatif des réactions dans la pratique et des réactions auxiliaires intermédiaires, on peut dire que le procédé Leblanc commence avec :



$$2\,NaCl + CaCO^3 + O$$

pour donner :



$$Na^2CO^3 + CaCl^2O.$$

Tandis que les matières premières, sauf l'oxygène, sont des substances relativement inertes, les produits obtenus sont, au contraire, des réactifs énergiques et doivent la plus grande énergie qu'ils possèdent à l'action de la chaleur dégagée par la combustion ou l'oxydation.

Étant donné que les réactifs intermédiaires : soufre, composés azotés et bioxyde de manganèse, ne sont en réalité que des moyens par lesquels cette énergie additionnelle est transmise du foyer et que l'on peut s'en servir indéfiniment, il est naturel de se demander s'ils sont intrinsèquement nécessaires et si l'on ne peut remplacer par une méthode plus directe ce mode de circulation de l'énergie. Il existe au moins un mode actuellement connu de fournir plus directement l'énergie nécessaire au travail moléculaire; cette méthode consiste dans la conversion de la chaleur en travail mécanique, de celui-ci en électricité, et à faire faire directement le travail moléculaire par le courant électrique.

Le professeur Lunge sait très bien que, dans l'état actuel des choses, ce mode d'opérer est, à quelque prix que ce soit, plus coûteux que le procédé Leblanc lui-même et le déclare formellement dans sa première étude; mais il a pleine confiance que l'on arrivera à trouver des conditions plus favorables pour la transformation de la chaleur en énergie chimique par le courant électrique et que l'on utilisera pour la production de pareils courants, à côté du procédé de combustion, d'autres forces élémentaires à bon marché. Ces idées sont partagées par d'autres esprits.

Dans son discours inaugural auprès de la Société polytechnique de Liverpool en 1884, M. James Hargreaves attire l'attention sur ce fait que l'énergie nette employée à la

décomposition d'une livre de sel et de son équivalent d'eau en soude et acide chlorhydrique ne représente que 460 unités de chaleur. Le combustible employé dépasse trois livres par livre de sel décomposé, développant 42,000 unités de chaleur, soit 90 fois autant, en sorte que la chaleur restituée par la réaction est à peine supérieure à 1 pour 100. Mais il s'est glissé une erreur dans les calculs de M. Hargreaves; les 42,000 unités de chaleur dégagées par le combustible sont des unités anglaises; les 460 sont centigrades; cela ne change pas grand'chose à la question, puisque cela revient à dire que la réaction restitue à peine 2 pour 100, ou, comme le développe le professeur Lunge, que la pratique exige 50 fois autant de chaleur que ne le demande la théorie.

M. Hargreaves montre, en outre, que les opérations préliminaires de grillage des pyrites et de formation de sulfate de soude développent cinq fois la quantité de chaleur nécessaire à la réaction et ajoute qu'il y a là un beau champ ouvert à l'activité et à l'esprit inventif des chercheurs et des savants.

Le point capital de ces observations réside en ceci que le procédé Leblanc est un moyen détourné et fertile en pertes de convertir le chlorure de sodium et l'eau en soude caustique et acide chlorhydrique. Je pense que nous sommes tous d'accord avec eux; le mal est ancien; beaucoup d'esprits se sont ingéniés à y remédier sans grand succès jusqu'ici. Le combustible employé actuellement ne diffère que peu de celui dont on faisait usage autrefois. On en emploie sans doute moins, mais la diminution n'est pas assez importante pour affaiblir l'argument, comme le disent ces deux messieurs.

Au nombre des personnes qui se sont constamment préoccupées d'améliorer le procédé Leblanc, je citerai seulement feu notre ancien président W. Weldon. Il a tout d'abord imaginé un moyen plus direct de décomposition du sel. Sa méthode était extrêmement simple. On chauffait le sel à haute température et on le soumettait à l'action de la vapeur d'eau. Ce procédé, dont voici l'équation :



$$31.660\ C + NaCl + H^2O = HCl + NaHO$$

serait évidemment le plus direct de tous et devrait même être plus économique que le procédé électrolytique (si nous admettons pour un moment que l'application directe de 31,660 unités de chaleur soit préférable au détour consistant dans l'emploi de la chaudière de la machine et de la dynamo) et, à en juger par les calculs faits par MM. Hargreaves et le professeur Lunge, la réaction devrait pouvoir s'effectuer théoriquement avec une dépense de combustible d'environ 4 livres pour 58.5 de sel. C'est évidemment là une limite qui n'est jamais atteinte dans la pratique.

On voit facilement que toutes ces méthodes de calculs aboutissent au même résultat en démontrant que tous ces procédés sont également bons en théorie, car il est indifférent que l'on calcule ces unités de chaleur en ampères et volts, puis en combustible, ou que l'on fasse directement le calcul en combustible. On commet une grave erreur dans ces comparaisons, et je me propose de la faire ressortir et de montrer où et en quoi le procédé électrolytique est supérieur aux autres procédés, dans quel cas il leur est inférieur et à quels points l'on devra s'attacher à l'avenir pour répondre à l'attente du professeur Lunge.

Comme nous l'avons vu, la fabrication des composés de la soude et du chlore au moyen du sel ordinaire implique, par quelque mode qu'on l'exécute, l'approvisionnement d'une certaine quantité d'énergie employée à opérer un nouveau groupement des atomes des matières premières; puis, ce changement fait, on doit séparer les corps nouvellement formés pour empêcher une réaction inverse reconstituant les corps primitifs et éviter ainsi la perte d'énergie qui en serait la conséquence.

Le problème est donc double, bien que ses deux parties ne puissent pas toujours être séparées, et consiste :

1° Dans l'approvisionnement d'énergie;

2° Dans la séparation des nouveaux composés pour éviter le retour à l'état primitif par réaction inverse.

Je commencerai par l'examen des facilités, autrement dit des divers moyens d'approvisionnement de l'énergie, qui est, à mes yeux, la plus importante question.

Lorsque nous disons qu'une livre de carbone dégage 8,000 calories, il ne faut pas comprendre par là que la totalité de ces 8,000 unités puisse être employée à la production d'un travail mécanique ou moléculaire, et il n'est pas exact de dire que, pour fournir l'énergie chimique équivalente à 31,660 unités de chaleur, il suffirait de $\frac{31,660}{8,000} = 3.95$ livres (1) de charbon ou combustible, même au point de vue théorique.

Si les 31,660 unités de chaleur pouvaient être utilisées à une température de 15° et équivalaient à une simple transmission de chaleur, les 3.95 livres de charbon les fourniraient; mais si la réaction pour laquelle il faut dépenser les 31,660 unités de chaleur a lieu à plus haute température, les 3.95 livres de combustible ne sont plus suffisantes, par la simple raison que, lorsque les produits de la combustion du combustible se seront refroidis à la température à laquelle seulement la réaction se produira, la chaleur que ces produits de combustion posséderont alors ne sera plus disponible pour cette réaction, la chaleur ne pouvant passer d'un corps plus froid à un corps plus chaud. Le maximum d'effet, évalué en calories, qui peut être transmis par l'application d'une quantité Q de chaleur entre les limites T^2 et T^1 de température absolue, est évidemment donnée par l'équation :

$$N = Q\frac{T^2 - T^1}{T^2 - T^0}$$

où Q représente les unités de chaleur cédées par le combustible, T^2 la température de combustion, et T^0 la température extérieure, N représente donc la plus grande quantité de chaleur utilisable pour une réaction qui s'effectue à la température T^1, si la chaleur n'a qu'à passer d'un corps à l'autre. Mais si la chaleur doit effectuer la séparation de certaines molécules, la quantité d'effet utile à retirer du combustible est bien moindre. En ce cas, la quantité de chaleur convertible en travail utile est donnée par une formule que j'emprunte au livre du professeur Zeuner : *Technische thermodynamik*, légèrement modifiée par moi :

$$[2]\ N = \frac{Q\left[T^2 - T^1\left(1 + \log e\left(\frac{T^2}{T^1}\right)\right)\right]}{T^2 - T^0}$$

Il n'y a qu'une seule des opérations du procédé Leblanc qui puisse être considérée comme endothermique, c'est-à-dire dans laquelle il n'y ait pas manifestation de chaleur pendant la réaction, mais, au contraire, consommation de chaleur; c'est la transformation du sulfate de soude en carbonate dans le four à cendre noire, suivant l'équation :



$$Na^2SO^4 + 2\,C + CaCO^3 = Na^2CO^3 + CaS + 2\,CO^2.$$

Cette réaction exige à peu près 34,000 unités de chaleur, mais elle ne peut se produire à la température ordinaire, une température d'environ 1000° centigrades est nécessaire. Il faut donc porter tout d'abord les matières à cette température, puis leur appliquer un supplément de 34,000 calories. Pour porter les matières à 1000° centigrades, il nous faut 64,000 calories, soit donc, en totalité, 98,000 calories.

D'après la manière erronée de calculer le combustible théoriquement nécessaire, on trouve :

$$\frac{98,000}{8,000} = 12.25 \text{ parties,}$$

et, en ajoutant le charbon nécessaire au mélange avec le sulfate, soit 24 parties, on

(1) La livre anglaise = 0 kil. 453.

trouve qu'il suffit, pour les 142 parties de sulfate de soude, d'un total de 36.25 parties de charbon, soit 5 quintaux (1) de combustible par tonne de sulfate. Dans la pratique, il faut une moyenne de 20 à 22 quintaux par tonne de sulfate.

Nous arriverions donc à cette conclusion que, dans cette partie du procédé Leblanc, on perdrait 75 pour 100 de combustible.

Supposons que la flamme d'un four tournant ait une température de 1800°, nous pourrons alors utiliser pour chauffer les matières, par livres de combustible à 8,000 unités :

$$N = 8000 \left(\frac{1800 - \frac{1000 + 20}{2}}{1800 - 20} \right) = 5,760.$$

Pour fournir les 64,000 unités de chaleur nécessaires pour le chauffage des matières, il faudrait donc :

$$\frac{64,000}{5,760} = 11.1 \text{ parties de combustible,}$$

qui, additionnés avec les 24 parties de charbon de mélange ajouté donnent 35.1 parties de combustible nécessaire pour le chauffage. Les 34,000 unités nécessaires pour la réaction exigeraient des quantités différentes de combustible, suivant le point de vue auquel on se place. S'il s'agit simplement de les transmettre comme calorique à 1000° centigrades d'une flamme à la température de 1800°, nous obtiendrons d'une livre de combustible suivant la formule [1] :

$$8,000 \left(\frac{1800 - 1000}{1800 - 20} \right) = 3.680,$$

et pour fournir 34,000 unités, il nous faudrait 9.24 parties de combustible, soit en tout 44.3 parties pour 142 de sulfate ou 6.24 cent. par tonne. A ce point de vue, on peut dire que la réaction dans le four à cendre noire utilise 31 pour 100 de la chaleur qui pourrait être employée dans les circonstances les plus favorables. Mais si nous nous plaçons à un autre point de vue et si nous supposons qu'une simple transmission de 34,000 unités de chaleur ne suffise pas, mais que cependant l'opération doit être faite, l'accomplissement du travail moléculaire équivalant à 34,000 unités de chaleur demande, suivant la formule [2], 47 parties de combustible, et, en les ajoutant aux 35.1 parties déjà nécessaires pour le chauffage et le mélange, nous arrivons à 82.1 parties de combustible pour 142 de sulfate, soit 11.5 cent. par tonne de gâteau de sel comme quantité théorique, en dessous de laquelle la réaction ne pourrait avoir lieu. Quelque vue que l'on adopte, pourvu qu'elle soit exacte, l'opération de la cendre noire utilise de 31 à 57 pour 100 de cette partie de la chaleur du combustible qui est théoriquement utile pour la réaction. Une pareille efficacité supporte très bien la comparaison avec les meilleures machines calorifiques, dont aucune ne donne un rendement de 30 pour 100, et le vaste champ de perfectionnements entrevu par M. Hargreaves se trouve singulièrement limité par ces considérations.

Ainsi qu'il a déjà été dit, les autres réactions constitutives du procédé Leblanc sont exothermiques, c'est-à-dire dégagent de la chaleur. Parmi celles-ci, la seule qui fournisse le plus de chaleur, cinq fois autant qu'il en faut pour la réaction endothermique d'après Hargreaves : c'est le grillage des pyrites. Mais si nous calculons la température produite par le grillage des pyrites dans des circonstances telles que les produits de la combustion puissent servir à la fabrication de l'acide sulfurique, nous trouvons que la température est comprise entre 800 et 900° centigrades, et, dans la pratique, elle est habituellement bien inférieure. Mais on ne peut utiliser de la chaleur à 800° pour une réaction qui n'a lieu qu'à 801°, de sorte que, quand même cette chaleur serait plus de

(1) Quintal anglais = 112 livres = 50 k l. 802.

cinq fois supérieure, elle ne serait d'aucune utilité pour la seule réaction endothermique du procédé Leblanc.

Le procédé à l'ammoniaque demande peu d'énergie. On peut le considérer comme consistant à transformer une solution de sel ordinaire et de carbonate de chaux sec en carbonate de soude sec et en une solution de chlorure de calcium, et, pour cela, il ne faut qu'une quantité insignifiante de chaleur. Mais cette quantité, si faible qu'elle soit, occasionne proportionnellement autant de perte en combustible que la plus forte quantité exigée par le procédé Leblanc. Il est donc tout indiqué d'opérer dans les deux procédés sur de grandes quantités, et le combustible nécessaire à cet effet ne peut être considéré comme perdu.

La méthode électrolytique est de beaucoup la meilleure qui puisse procurer l'énergie nécessaire pour scinder la molécule du chlorure de sodium en un composé alcalin de soude et en chlore. Je n'ai pas besoin de vous rappeler qu'en faisant passer un courant électrique dans une solution de chlorure de sodium, on obtient, à un électrode, une solution de soude caustique avec dégagement d'hydrogène et à l'autre du gaz chlore.

L'application du courant électrique à la fabrication de la soude a fait l'objet d'un brevet daté de novembre 1851 (nº 13620). L'inventeur, M. W. Cook, emploie à cet effet une longue cuve divisée, suivant sa longueur, en trois compartiments, par des diaphragmes poreux, les deux extérieurs sont remplis d'une solution saturée de sel; le compartiment intermédiaire, d'eau. On place 2 gueuses de fer écossais dans les compartiments extérieurs et 2 plaques de cuivre dans le compartiment central. On établit une communication entre le fer et le cuivre et l'on ferme hermétiquement la cuve au moyen d'un couvercle dans lequel on lute un tuyau d'échappement pour le gaz hydrogène. Dans une cuve de $11 \times 6 \times 3$ pieds, on peut décomposer en sept jours l'équivalent d'une tonne de carbonate de soude. Le fer est converti en chlorure ferreux. D'après les données très précises de l'auteur, 2,489 livres de sel donnent 2,240 Na^2CO^3 ou 1327 de Na^2O, et consomment 1161 livres de fer; autrement dit 28 parties de fer donnent 32 parties de soude caustique sèche (Na^2O) provenant de 60 parties de sel ordinaire. Cela montre immédiatement que l'inventeur n'a jamais essayé. La solution de soude caustique contiendrait 40 livres de soude par pied cube et un peu de sel.

Je me borne à mentionner cette seule tentative d'utilisation de l'électricité galvanique, car les batteries sont en dehors de la question.

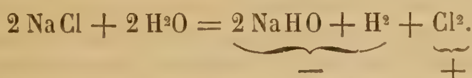
Le seul autre moyen dont nous disposions pour produire des courants électriques est la machine dynamo-électrique. Les courants thermo-électriques sont maintenant hors de cause. La pyrodynamo d'Edison est encore dans l'enfance et je crains bien qu'elle ne soit pas apte à produire plus d'électricité, avec une quantité donnée de combustible, que la dynamo ordinaire qui a maintenant atteint un haut degré de perfection. Pour convertir la chaleur dégagée par le combustible en la forme utile d'un courant électrique, il faut tout d'abord la transformer en énergie mécanique, puis en courant électrique. J'ai déjà rappelé la formule de Zeuner permettant de calculer l'énergie mécanique utilisable que l'on peut obtenir comme limite théorique d'un foyer de chaleur. Si l'on avait affaire à un moteur à air chaud parfait travaillant entre les températures extrêmes de 1200 et 20° centigrades, on pourrait retirer de 8,000 unités de chaleur par livre de charbon brûlé 67.4 pour 100 en énergie mécanique. Vous savez, pour la plupart, les efforts tentés par M. Hargreaves pour construire une machine à air chaud ou thermo-dynamique qui utiliserait un très grand intervalle de température. Dans le discours auquel j'ai déjà fait allusion, il disait avoir réussi à abaisser jusqu'à 1 1/2 livre la consommation du combustible par cheval-vapeur. Depuis lors, il a abandonné l'emploi des combustibles liquides et obtenu des résultats encore meilleurs par l'emploi des combustibles liquides.

Fait remarquable : à l'Exposition de Munich, pas une seule machine à air chaud n'était exposée. Les ingénieurs allemands paraissent chercher dans l'emploi du combustible gazeux la solution du problème de la conversion de la chaleur en force motrice efficace, et les résultats obtenus avec les moteurs à gaz marchent de pair avec ceux

donnés par les meilleures machines à vapeur. D'après plusieurs documents publiés, je trouve qu'une tonne de charbon, convertie en 10,000 pieds cubes de gaz, donne 400 chevaux-vapeur par heure; mais il faut faire entrer en ligne de compte le coke et l'ammoniaque produits; si le gaz est préparé dans ce but, la cornue remplace la chaudière. Une tonne de charbon donne généralement 1000 chevaux-vapeur par heure avec les meilleurs systèmes de chaudières, mais plus souvent 500 à 600 chevaux-vapeur seulement. Quelques ingénieurs espèrent arriver à convertir la totalité du charbon en gaz pour lui faire produire de la force motrice; mais la vieille conception des machines à air chaud paraît complètement abandonnée. Pour le moment, cependant, nous devons considérer la machine à vapeur ordinaire comme l'unique moyen de convertir de très grandes quantités de chaleur en énergie mécanique, et ce sera longtemps encore le moyen employé pour convertir la chaleur en énergie mécanique.

La meilleure machine Compound à condensation et à enveloppes connue jusqu'ici demandait environ 2 livres de combustible par cheval-vapeur-heure effectif, ce qui revient à dire qu'entre les 8,000 unités de chaleur qu'une livre de charbon donnerait par sa combustion seule, environ 640 sont converties en énergie utile, de sorte que si l'on compare cela avec la réaction dont j'ai parlé dans le procédé Leblanc, il faudrait, pour lui fournir de cette manière les 98,000 unités de chaleur, 153 parties de combustible au lieu des 140 employées actuellement à cette fin.

Cette comparaison n'est cependant pas tout à fait exacte, puisque les résultats produits ne seraient pas les mêmes; je ne l'ai faite que pour montrer qu'on ne gagne, en réalité, rien en employant du combustible d'abord à produire de la vapeur, puis à actionner une machine à vapeur et la dynamo pour produire ensuite de la chaleur, au lieu de se servir directement du combustible pour le chauffage là où les températures nécessaires sont dans les limites permises par le chauffage direct. Dans les derniers systèmes proposés pour la conversion du sel ordinaire en alcali par l'électrolyse, on emploie le courant de façon à obtenir du chlore en même temps. La réaction résultant de la décomposition électrolytique du sel ordinaire peut, d'après l'inventeur, s'exprimer ainsi :



$$2\,NaCl + 2\,H^2O = \underbrace{2\,NaHO + H^2}_{-} + \underbrace{Cl^2}_{+}.$$

Cette réaction est endothermique et demande 53,060 unités de chaleur par 58.5 de NaCl. Fait très remarquable : si l'on fournit ces 53,060 unités de chaleur sous forme d'électricité, la réaction se fera à toute température, tandis que si on les fournit en chaleur, elle ne se produira pas, si ce n'est peut-être à de très hautes températures. C'est ce qui me fait croire qu'aux températures auxquelles la chaleur fait son œuvre, c'est uniquement le travail équivalent à la chaleur qu'on utilise, c'est-à-dire celui donné par quelque formule, comme celle de Zeuner, mais non celle donnée par la formule (1).

C'est ici qu'éclate la supériorité de la méthode électrolytique sur la méthode directe (1) qui consiste : 1° à pouvoir donner de l'énergie à la température ordinaire; et 2° à permettre l'emploi de plus grands écarts de température dans la transformation de la chaleur en travail mécanique que dans l'application directe de la chaleur. Ces avantages ne vont cependant pas sans de sérieux inconvénients. Les forces moléculaires sont considérables en comparaison des forces mécaniques et demandent, par suite, de plus vastes installations pour leur mise en œuvre.

La plus grande dynamo dont j'aie entendu parler a été construite pour la fabrication de l'aluminium suivant le procédé Cowle par la compagnie Brush. D'après mes renseignements, cette dynamo donne un courant un peu supérieur à 3,000 ampères. Cela paraît beaucoup, mais, en réalité, un ampère fait très peu de travail. Nombre de mes amis m'ont consulté de temps à autre sur la batterie à adopter pour certains procédés électrolytiques pour obtenir, par exemple, 1 ou 2 kilogrammes de produit. Le public, en général, n'a pas une notion exacte de la grande quantité d'électricité qu'exigent les

opérations électrolytiques, et il est enclin à croire tout ce qu'on lui dit. Il ne lui semble pas qu'il soit bien difficile de produire 5,000 barils de sucre raffiné au moyen de l'électricité.

Pour vous montrer combien peu de matière un ampère peut décomposer, je vous dirai qu'il faudrait faire passer un courant de 1000 ampères nuit et jour, pendant trois ans, pour produire électrolytiquement une tonne de gaz hydrogène ou son équivalent en toute autre matière. J'estime que c'est là la démonstration la plus claire des désavantages de l'électrolyse. Si, au lieu de la tonne anglaise, on rapporte à 1000 kilogrammes, la proportion sera suffisamment exacte pour servir de base aux calculs et est facile à retenir.

Voici donc un côté faible de la méthode électrolytique, mais il n'est pas le seul.

Bien que l'on prétende chaque jour, — et je pense que cela est vrai, — que l'on est arrivé, dans la construction des dynamos, à un degré de perfection tel que l'on peut transformer en électricité 90 pour 100 du travail moteur et que 90 pour 100 de l'électricité ainsi produite sont employés pour le circuit extérieur, c'est-à-dire pour l'électrolyse, cependant, même dans les applications les plus simples de l'électrolyse, le travail effectué est bien inférieur à celui que l'on obtiendrait par le calcul en partant de cette base. Prenons comme exemple le raffinage du cuivre. C'est une des opérations les plus simples que l'on exécute actuellement sur une large échelle.

D'après des données récentes, les frais d'une installation pour le raffinage de 30 tonnes de cuivre par mois sont d'environ 1000 à 1250 liv. sterl. par mois, se décomposant en 450 liv. sterl. pour une dynamo, 300 liv. sterl. pour une machine de 6 chevaux, le restant pour les cuves à électrolyse.

S'il faut donc une machine de 6 chevaux par mois pour obtenir 30 tonnes de cuivre, cela revient à dire non pas que l'on utilise 80 pour 100 de la force motrice, mais qu'il y en a 80 pour 100 de perdue.

D'après MM. Siemens Halscke, 7 à 8 chevaux-vapeur donneront 250 à 300 kilogr. de cuivre par jour, ce qui dénote une perte de près de 50 pour 100.

Une autre personne compétente déclare que 6 chevaux-vapeur produisent 272 kilogrammes de cuivre par jour; l'installation nécessaire pour produire ce quart de tonne par jour occupe une superficie de 80 mètres carrés, et il faut cinq mois pour produire des plaques de 1 centimètre, c'est-à-dire d'un demi-pouce d'épaisseur.

La cause de cette perte de force n'est pas difficile à trouver. La différence de potentiel entre une plaque pure et une plaque impure est d'environ 0.25 volt. Si la résistance totale des conducteurs en plomb et du liquide s'élève à un total de 0.001 ohms, il faudra, pour envoyer 1000 ampères dans la cuve, une force électro-motrice de 1.25 volt, et si la résistance n'est que de 0.0005 ohms, 1/2 volt par cuve, cela donne le compte de la perte totale de 50 pour 100 de l'énergie calculée comme devant être à 1/4 de volt.

Là où l'on emploie des dynamos susceptibles de donner un fort voltage, on s'expose, par surcroît, à un risque considérable de pertes par coulage. Il est donc évident que l'électrolyse demande, dans la pratique, beaucoup plus d'électricité pour une même quantité de travail effectué que ne l'indique la théorie.

Dans la conversion de la chaleur en énergie chimique par l'électricité, nous avons donc à parer à une triple cause de pertes : 1° perte de chaleur pendant sa conversion en énergie mécanique, 90 pour 100; 2° perte de 20 pour 100 pendant la conversion de l'énergie mécanique en courant; 3° pendant l'application du courant, une perte que l'on ne peut évaluer à l'avance; mais, prise dans l'ensemble, la description que je viens de faire jusqu'ici de l'application de l'électrolyse à la fabrication de la soude avec le sel ordinaire ne paraît pas très riche de promesses.

En mettant à 1/4 pence le prix d'un cheval-vapeur-heure et admettant un rendement de 80 pour 100 pour la conversion de la force mécanique en courant électrique et de 50 pour 100 pour la conversion de ce courant en énergie moléculaire, je trouve que la décomposition d'une tonne de sel pour en extraire du gaz, une solution contenant

de la soude caustique et autres choses (il ne peut y avoir quoi que ce soit d'autre) coûterait près de 4 liv. sterl. Dans le procédé Leblanc, le produit de la vente de la totalité des produits provenant d'une tonne de sel est inférieur à 6 liv. sterl.

Je m'en tiendrai là pour ce qui a trait aux divers modes d'application de l'énergie aux réactions endothermiques. Jetons maintenant un coup d'œil sur l'autre partie du problème qui consiste à maintenir séparées les molécules dissociées et à les empêcher de se recombiner.

On emploie naturellement, dans le procédé Leblanc, les moyens chimiques habituellement mis à profit à cet effet. On sépare le chlore du sodium en convertissant le chlore en un composé gazeux peu soluble dans la solution dont il sort, à la température de la réaction. Pour séparer le soufre du sodium, on le convertira en un composé du soufre insoluble. De même, dans le procédé de la soude à l'ammoniaque, on convertit la soude en un composé relativement insoluble, le chlore restant dans la solution.

Cette partie du problème se trouve donc résolue efficacement dans les deux cas. La méthode électrolytique fait de même dans les opérations métallurgiques auxquelles on l'a appliquée avec succès. Le cuivre qui se dépose à l'électrode positive est dissous et reprécipité à l'état pur au pôle négatif. Une partie des impuretés reste en solution; l'autre se dépose au fond de la cuve. La condition essentielle de séparation des produits entre eux et de la matière première est donc réalisée. Mais si nous nous occupons maintenant de l'électrolyse du sel, nous nous heurtons à de bien plus sérieuses difficultés, qu'à ma connaissance aucun inventeur n'a pu jusqu'ici surmonter; je crains qu'on ne puisse y arriver avant d'avoir fait de notables progrès en électrolyse.

En premier lieu, pour utiliser de la façon la plus complète le travail des machines, il faut rapprocher les électrodes le plus possible. Mais si, tout à proximité du four, de l'endroit où le chlore doit être dégagé, se trouve une solution de soude caustique, quel est le chimiste qui pourrait espérer obtenir la totalité du chlore produit par le courant et que la soude caustique reste inaltérée en présence d'un courant de gaz chloré? Le premier brevet sur la matière est dû à Clarke. Dans ce procédé, on ne laisse pas le chlore se dégager, mais on le combine avec le fer et l'on sépare deux produits par une cloison poreuse.

Il existe un autre moyen d'application de l'électrolyse à la fabrication de la soude caustique : c'est celui de C.-A. et Faure (1742-1872). Cet inventeur emploie le courant provenant de batteries thermo-électriques; il se sert également de fer fondu comme électrode positive et sépare les liquides au moyen d'un diaphragme poreux de forte toile. Richardson et Grey (4417/1884) dégagent le gaz chlore; ils ont élaboré une installation qui révèle de suite chez eux une connaissance approfondie de la question à l'époque de leur demande de brevet. Ils font également usage d'une cloison poreuse.

Le dernier procédé dont je parlerai ce soir est dû à Julien Marx (1887, nº 6417). Cet inventeur a fait un pas de plus dont je parlerai maintenant. Il emploie un diaphragme poreux pour empêcher le chlore et la soude de se recombiner. Ainsi, de 1851 à 1887, nous avons vu s'accomplir ce grand progrès, tandis que William Cook décrivait un procédé de fabrication de diaphragmes poreux de 11 pieds sur 3 en biscuit ou en poterie; les derniers inventeurs parlent simplement d'un diaphragme poreux.

Cependant, le diaphragme poreux n'arrête pas la combinaison de la soude caustique et du chlore formés; il ne fait que l'atténuer, mais à grands frais. J'ai déjà montré que la perte d'énergie dans le raffinage du cuivre est imputable à la résistance des cuves, des plombs et des conducteurs. Dans ce procédé, il n'y a pas de cloison poreuse et la résistance est conséquemment très faible de 0.0006 à 0.001 ohm par cuve. Mais l'interposition d'une cloison poreuse fait monter la résistance à 0.01 ohm et même à 0.1 ohm, suivant la grandeur, l'épaisseur et la porosité de la séparation.

Supposons-la de 0.01 ohm et voyons quelle force électro-motrice il faudra pour 1000 ampères dans la cuve. D'après les lois de Ohm, si la force électro-motrice de polarisation est v et celle entre les extrémités de la cuve V, le courant qui circulera sera :

$$A = \frac{V - v}{O}.$$

Avec 1000 ampères pour le courant, 0.01 ohm pour la résistance et 2 volts pour la force électro-motrice de polarisation, on trouve que la force électro-motrice nécessaire pour envoyer le courant dans la cuve est de 12 volts. Je répète qu'il faut entendre par là que 85 pour 100 de la puissance mécanique sont employés et perdus à faire passer le courant à travers un diaphragme.

J'ai déjà dit que le diaphragme n'empêche que partiellement la recombinaison du chlore de la soude et du chlore. Mais il ne peut empêcher les produits formés d'être conducteurs. Malgré la présence du diaphragme, le courant ne cheminera pas seulement par « la voie » du sel ordinaire, si je puis m'exprimer ainsi, mais aussi par « la voie de la soude caustique ». J'ai appelé l'attention sur ce point dans mon étude du procédé Hermite; je vais vous faire connaître les résultats des expériences que j'ai faites dans ce sens.

C'est là une des deux pierres d'achoppement contre lesquelles il est bien difficile de ne pas buter. Cet obstacle n'existe pas dans les opérations électro-métallurgiques. L'électrolyte généralement employé dans le raffinage du cuivre est une solution acide de sulfate de cuivre. Dès que le cuivre se dépose à l'état de cuivre pur, le cuivre impur se dissout et l'électrolyse reste suffisamment constante pendant longtemps; la totalité du courant peut être employée à la formation du dépôt de cuivre, les pertes étant dues principalement au coulage, à la résistance et à la polarisation excessive provenant de diverses causes.

Il n'en est pas de même dans l'électrolyse du sel ordinaire. Dès qu'il s'est formé de la soude caustique qui est conductrice, le courant est conduit par les deux sels dans la partie du compartiment où est l'électrode négative et il se répartit de lui-même entre les deux.

Une solution de chlore dans la saumure se forme dans l'autre compartiment, et cela ne donne pas le moins du monde du gaz chlore pur au pôle positif. Voici l'analyse du gaz provenant d'une solution de chlore dans une dissolution très étendue de sel soumise à l'électrolyse :

Chlore	2.89
Oxygène	23.84
Hydrogène	73.27
	100.00

Quand la solution de sel est plus concentrée, l'oxygène diminue évidemment, mais il existe toujours et en plus grandes quantités quand les chlorates, qui ne tardent pas à se former, commencent à conduire assez bien l'électricité.

Les expériences du docteur Jurisch démontrent également que l'on ne peut surmonter cette difficulté par l'interposition d'un diaphragme poreux; il a constaté que environ 60 pour 100 seulement de son courant donnaient du chlore malgré l'emploi d'un diaphragme poreux pour obvier aux pertes que je signalais comme inévitables dans mon étude du procédé Hermite. Toutes les expériences faites jusqu'ici sur la conductibilité des sels démontrent que, lorsque deux sels sont en solution, chacun d'eux est conducteur. L'analyse du gaz dégagé montre facilement que c'est bien le cas ici. Ainsi, on obtient un gaz dont la composition est indiquée au tableau suivant avec du sulfate de soude alcalin et un mélange alcalin de chlorure de sodium et du sulfate de soude.

	Sulfate seul.	Sulfate et chlorure.
Oxygène	34.00	10.1
Hydrogène	66.00	89.9
	100.00	100.0

De même, une solution de chlorure de magnésium, un mélange de solution de chlorure de magnésium et de sulfate de magnésium, ont donné les gaz suivants :

	$MgCl^2$.	$MgCl^2 + MgSO^4$.	$MgSO^4$.
	—	—	—
Oxygène	4.43	21.79	33.2
Hydrogène	95.57	78.21	66.8
	100.00	100.00	100.0

Ces expériences démontrent clairement que le courant électrolyse à la fois les sels oxygénés et les chlorures.

J'ai déjà fait mention du procédé de Julius Marx. Cet inventeur cherche à tourner la difficulté en question en conduisant l'électrolyse de façon à ne décomposer qu'une partie du sel. Il traite alors la solution de sel par le gaz carbonique pour le précipiter à l'état de bicarbonate. Je n'ai pas besoin de faire ressortir l'insuffisance de ce procédé; qu'il me suffise de dire que l'on augmente par là le coût de l'électrolyse des frais élevés du procédé de la soude à l'ammoniaque.

En résumé, il est plus facile de fournir l'énergie nécessaire à la décomposition du chlorure de sodium par l'électrolyse; mais cette méthode est, dans la pratique, plus coûteuse que les méthodes ordinaires.

(2) La séparation des produits de la réaction les uns des autres s'opère facilement dans les procédés Leblanc et à l'ammoniaque, mais présente d'insurmontables difficultés dans le procédé électrolytique.

Ces considérations me conduisent à conclure que l'électrolyse n'est pas une opération industrielle applicable à la fabrication d'articles à bas prix.

Il y a cependant bien des cas où l'on peut en faire l'application malgré son prix élevé. C'est ainsi, par exemple, que j'ai essayé de l'appliquer, il y a quelques années, à la purification des solutions alcalines dérivant du sulfure de sodium. Les solutions de carbonate de soude du procédé Leblanc contiennent toujours une certaine quantité de sulfure de sodium qu est une grande gêne dans la fabrication. L'oxydation par le chlore coûte cher, car, tout en oxydant le sulfure, elle neutralise l'alcali. L'élimination par les oxydes métalliques en solutions concentrées est presque impossible, car les sulfures ne se déposeraient pas facilement; le sulfure de zinc est particulièrement désagréable sous ce rapport, et le filtre-presse lui-même n'est pas d'un grand secours. L'oxydation par l'air ne fait que transformer le sulfure en hyposulfite (thiosulfate), qui présente presque autant d'inconvénients que le sulfure. J'ai donc proposé de faire l'oxydation au moyen d'oxygène dégagé, par l'électrolyse, au sein même du liquide. Les résultats des expériences suivantes m'ont encouragé à persévérer dans cette voie.

J'ai obtenu, par électrolyse d'une solution diluée de sulfure de sodium pur, un gaz composé de :

Hydrogène	96.4 pour 100
Oxygène	3.6 —

De même, une solution diluée d'hyposulfate de soude a donné un gaz contenant :

Hydrogène	96.27 pour 100
Oxygène	3.73 —

de sorte que les choses se passent comme si la totalité de l'oxygène que le courant aurait dégagé avait été absorbée par l'un ou l'autre des composés. Comme conséquence, nous avons fait construire une dynamo et une machine, et, bien que les frais puissent atteindre un chiffre élevé par tonne de sulfure de sodium, étant donné qu'il y a rarement plus de 2.4 pour 100 de la soude sous forme de sulfure, la dépense par tonne pourrait être supportable. Les résultats ont été tout simplement désastreux, et je recommande les considérations que je viens d'avoir l'honneur de développer devant vous à l'attention de ceux qui auraient l'intention d'appliquer l'électrolyse dans des cas analogues.

Discussion.

Le docteur Hamburger remercie le président d'avoir bien voulu permettre la discussion de son travail. Profitant de cette permission, il s'occupera de la partie du discours du docteur Hurter, où il a envisagé la conversion de la chaleur en énergie chimique et mécanique. Ainsi que l'a dit le docteur Hurter, et cela était exact dans bien des cas, les chercheurs se sont souvent contentés d'exprimer les procédés chimiques par des équations thermo-chimiques, et, après avoir comparé les deux membres des équations, on admettait que la balance représentait le minimum de chaleur nécessaire pour un processus chimique donné, tout excédant au delà de ce minimum représentant de la chaleur perdue. Malheureusement, dans bien des cas, ces calculs n'ont aucune utilité, car les réactions chimiques ne s'effectuant qu'à haute température, comme il fallait porter les matières à la température de la réaction, il devenait nécessaire de faire entrer en compte cette quantité de chaleur et de l'ajouter au minimum. Le docteur Hurter a traité d'autres questions, mais il lui permettra de rappeler une autre source de perte de chaleur qu'il a omise et qui concernait aussi le procédé Leblanc. Dans la première partie de ce procédé, la décomposition du sel par l'acide sulfurique, il se dégage de l'acide chlorhydrique, bien que le tirage de la cheminée facilite le dégagement du gaz; celui-ci doit vaincre la pression atmosphérique. C'est donc un travail mécanique effectué par le gaz, travail qui demande de la chaleur. Un cas analogue se présente dans le four à cendre noire où il y a dégagement d'acide carbonique, qui doit également effectuer un travail mécanique. En tenant compte de cela, le chiffre du docteur Hurter pour l'utilisation de la chaleur dans le four à cendre noire ressortirait d'une façon plus favorable encore. Il ne s'agit pas simplement de la chaleur, inévitablement entraînée par les gaz, mais du travail effectué par ces gaz, pour vaincre la pression atmosphérique, et, dans les calculs de la thermochimie, il ne faut négliger ni omettre aucun facteur comme peu important.

Il y a encore autre chose : le docteur Hurter dit qu'il ne faut pas de chaleur dans la première partie du procédé Leblanc. Si maintenant on désirait faire du bisulfate de soude, il ne faudrait pas de chaleur. Les deux nombres de l'équation sont, en pratique, équivalents, et il n'y a pas de chaleur absorbée; mais la fabrication du sulfate de soude entraîne l'absorption d'une quantité considérable de chaleur. Il ajoute qu'il ne peut donner de chiffres, mais il a fait le calcul récemment, et une grande quantité de chaleur est absorbée pour faire du sulfate de soude; tout le monde sait qu'en pratique la fabrication du sulfate de soude demande beaucoup de chaleur.

M. S.-G. Rawson fait remarquer qu'un des avantages des procédés Leblanc et à l'ammoniaque est la complète séparation des produits aussitôt leur formation. Dans le procédé électrolytique, au contraire, il semble qu'il y ait une forte tendance du chlore et de la soude caustique à se recombiner quand il n'y a pas de diaphragme, ou bien s'il y en a un, qu'il faille un grand excès de courant. En supposant que l'on transforme le chlore à l'état de chlorure insoluble, la soude caustique restant suffirait-elle à couvrir les frais de l'opération?

M. Simpson dit que la communication faite l'a particulièrement intéressé, car son associé, M. Parnell, a fait à ce sujet un grand nombre d'expériences, il y a environ dix ans, pour fabriquer de la soude et du chlore par l'électrolyse du chlorure de sodium. Ces expériences lui ont coûté environ 150 liv. sterl.

On se servait d'un diaphragme poreux, mais il en résulte que l'on trouverait difficilement une matière résistant à l'action du courant, les poteries poreuses, de quelque nature qu'elles soient, se fondent infailliblement. Un autre inconvénient provient de ce que le chlore paraît détruire tout métal employé comme électrode. Il a bien fait usage de l'alliage du platine et d'iridium; mais il coûte trop cher. Enfin il a reconnu que la puissance mécanique était énorme, — 8,000 chevaux par vingt-quatre heures pour faire une tonne de soude caustique; aussi n'ont-ils pas poursuivi leurs expériences.

M. Muspratt propose un vote de remerciements au docteur Hurter pour sa remarquable communication. Il estime que la Société peut être fière de compter parmi ses membres une personne si qualifiée et si apte à mettre en lumière le but poursuivi par la Société : l'union de la science et de l'industrie. Les membres de la Société qui s'occupent de la fabrication de la soude Leblanc pourront trouver quelque reconfort dans les paroles prononcées. Il pense que l'opinion générale est que l'espoir de voir fabriquer de la soude caustique et du chlore par l'électrolyse n'est pas près d'être réalisé; mais, d'après ce qui a été dit, il est pratiquement démontré que cela n'aura pas lieu de leur temps. On peut aussi être satisfait de voir que la décomposition du sel pour la fabrication de la soude pouvait être poussée assez loin pour permettre d'obtenir les résultats chiffrés par le docteur Hurter. Il considère comme un résultat très remarquable d'avoir pu utiliser de 30 à 40 pour 100 de l'énergie du carbone, étant donné surtout que lorsque l'on convertit de la chaleur en énergie mécanique au moyen de la machine à vapeur, cette conversion n'est pas aussi parfaite que dans le four tournant du procédé Leblanc. Le docteur Hurter n'a pas parlé, bien qu'il en ait certainement connaissance, d'un procédé breveté il y a quelques années, pour la fabrication directe du chlorate de potasse au moyen du chlorure de potassium. Il a eu le plaisir de voir, il y a environ deux ans, l'inventeur, qui lui a fait part de ses projets de fabrication du chlorate de potasse, en grand et à très bas prix, par ce procédé. Il avoue qu'à l'époque la chose ne l'avait pas fortement effrayé, mais que, depuis le discours du docteur Hurter, il la croit plus éloignée que jamais. La difficulté dans l'emploi de l'électrolyse réside dans la séparation des produits de la matière brute. C'est ce que le docteur Hurter a démontré d'une façon très claire dans sa précédente communication sur le procédé Hermite, à laquelle il a fait encore allusion ce soir. En considérant les résultats obtenus dans le dépôt du cuivre par l'électrolyse, il pensait que c'était là un procédé relativement simple, le cuivre se séparant lui-même du liquide dans ce procédé; mais, en voyant les résultats obtenus si minimes, c'est-à-dire que l'énergie utilisée est si faible relativement à l'énergie développée, on peut être certain qu'il n'y a pas lieu d'espérer pouvoir appliquer l'électricité à la séparation du chlore et du sodium à bas prix, même dans les circonstances les plus favorables.

Le docteur J. Campbell Brown, appuyant le vote de remerciements, dit que lorsque le président de la Société lut, tout au commencement de l'année, son intéressante étude sur le procédé Péchiney, on prévoyait déjà qu'il ne s'écoulerait pas longtemps avant que le docteur Hurter ne vienne dire quelque chose en faveur du procédé Leblanc, qui était alors indirectement menacé. Un procédé qui a fourni une si longue carrière et qui a fait son œuvre avec tant d'efficacité, doit avoir des avantages incontestables sur tous ceux que la théorie peut suggérer. On a pu voir ce soir jusqu'à quel point le docteur Hurter avait répondu à cet espoir. Dans la partie de son mémoire où il traite de la question thermo-chimique, le docteur Hurter n'a pas seulement rendu service aux fabricants de soude Leblanc, mais il a fourni en outre l'exemple d'une méthode qui pourrait être très précieuse à tous ceux qui tenteront d'appliquer la thermo-chimie à l'industrie. Dans la partie où il traite du côté électrique de la question, il a démontré, ce que d'autres applications de l'électricité ont souvent mis en lumière, « que l'électricité n'était pas habituellement le mode d'application de l'énergie le plus économique. »

On a souvent cru dans les masses que l'électricité pourrait remplacer les moyens habituels employés pour développer la chaleur, l'énergie chimique et l'énergie mécanique; mais ces croyances du public sont certainement sujettes à des désenchantements. Dans toutes ses applications, à part les cas spéciaux où elle répond à des exigences auxquelles il n'est pas possible de satisfaire par les moyens ordinaires, l'électricité n'est pas le moyen le plus économique permettant l'application d'autres formes de l'énergie. Le docteur Hurter a cité un exemple de perte d'énergie par le fait de l'application de l'électricité à des décompositions chimiques; le principe qui découle de cet exemple pourrait s'appliquer à bien d'autres cas.

Le docteur Hurter remercie l'assistance de son attention, et les orateurs précédents de leurs aimables paroles.

Pour ce qui a trait aux remarques du docteur Hamburger, il ne recherchera pas où il y a de la chaleur dégagée et de la chaleur absorbée dans le procédé Leblanc; tout ce qu'il veut, c'est montrer que le nombre d'unités de chaleur dégagées dans les réactions exothermiques du procédé Leblanc ne peuvent servir aux réactions endothermiques, car elles sont dégagées à trop basse température pour pouvoir être employées à une réaction qui n'a lieu qu'à haute température. Il n'essayera pas d'établir la balance complète des profits et pertes de chaleur. S'il l'avait tenté, en oubliant la chaleur nécessaire au travail mécanique pour surmonter la pression atmosphérique, il aurait certainement fait une grave erreur.

Quant au travail mécanique fourni par les gaz de la combustion pour vaincre la pression atmosphérique, il est prévu dans la formule de Zeuner.

En réponse à M. Rawson, il serait plus économique d'obtenir en même temps du chlore; il faudrait le même courant pour obtenir de la soude caustique. La totalité des frais tomberait sur la soude caustique produite. Il est heureux de voir son opinion confirmée par M. Simpson.

Il remercie M. Muspratt de ses remarques. En ce qui concerne l'invention à laquelle M. Muspratt a fait allusion, il estime que s'il y avait des chances d'application de la méthode électrolytique, ce serait dans la fabrication des chlorates. Il doit dire cependant que, d'après les expériences qu'il a faites pour fabriquer du chlorate de soude à une époque où le prix de ce corps était très élevé, il a constaté que la quantité d'électricité nécessaire était si grande que ce procédé ne pourrait réussir dans la pratique.

Les céréales contiennent-elles du sucre?

Par A. von Asboth.

(*Neue Zeitschrift für Rübenzucher Ind.*)

Les recherches de l'auteur démontrent que ni le glucose, ni le saccharose n'existent dans les céréales. Les chercheurs précédents ont commis l'erreur d'intervertir une solution aqueuse ou alcoolique de grain par de l'acide.

Cela est inadmissible, car l'auteur a montré que la dextrine et les matières analogues sont dissoutes dans l'eau ou l'alcool et converties en sucre par les acides. Même le traitement par l'eau, tel que Schlvesing l'a adopté, convertit la dextrine et probablement un peu d'amidon en sucre, probablement par suite de la formation de quelque substance analogue à la diastase.

Raffinage d'alliage du cuivre.

Par F.-J. Seymour.

(Brevet américain, 1888, n° 382198.)

(*Zeitschrift für angewandte Chemie.*)

Seymour propose de raffiner le cuivre en le faisant fondre avec un mélange de spath fluor et de phosphore préparé en mélangeant ensemble du phosphore mou et du spath fluor.

On emploie 10 parties de spath fluor pour 10 de phosphore, et cette quantité suffit pour 100 parties de cuivre.

Pour faire du bronze d'aluminium à 5 pour 100, on introduira dans 90 parties de cuivre fondu le mélange ci-dessus de phosphore et de spath fluor avec 35 parties d'un mélange d'oxydes de fer et d'aluminium. On peut aussi se borner à employer 15 à 20 parties d'argile, au lieu du mélange d'oxyde de zinc et d'argile.

SUR LA DÉTERMINATION DE LA GLYCÉRINE DANS LES LESSIVES RÉSULTANT DE LA FABRICATION DU SAVON ET DANS LA GLYCÉRINE BRUTE

Par M. Otto Hehner.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, janvier 1889.)

La glycérine sous ses différentes formes, lessives de savon, glycérine brute, dynamite, glycérine pure, est devenue, dans ces dernières années, un article de commerce d'une très grande importance. Il n'y a actuellement que très peu de fabricants de savon qui n'utilisent pas les liquides résiduels pour la préparation ds la glycérine sous une forme ou une autre. Quelques-uns préfèrent vendre les liquides concentrés, d'autres les raffinent, mais tous cherchent à réaliser la valeur totale de la substance qui, encore récemment, était versée par ignorance à l'égout.

Ce progrès réalisé, il a naturellement fallu chercher des procédés directs et exacts pour déterminer la quantité de glycérine contenue dans un produit, et les méthodes indirectes d'estimation des articles dans lesquels la glycérine est la principale partie constitutive, sont devenues insuffisantes. La détermination de la densité et du point d'ébullition, ou celle du point d'ébullition et de la teneur en cendre, qui suffisait pour guider le fabricant, donnait des indications trop brutes et indéfinies pour servir de moyen d'arriver à des valeurs commerciales exactes, la densité et le point d'ébullition étant grandement influencées par la présence des impuretés sans valeur, telles que les acides gras et les substances résineuses, et par la qualité et la composition des constituants salins qui entrent en grande quantité dans chaque lessive de savon.

Un grand nombre de méthodes pour doser la glycérine ont été imaginées, mais les résultats qu'elles fournissent s'accordent souvent si peu, que des discussions s'élèvent continuellement entre fabricants et acheteurs, discussions qui occasionnent des dommages pécuniaires et jettent un discrédit sur les analystes des deux parties.

Il est donc très désirable d'arriver à un accord quelconque en vue d'éliminer les procédés qui ne répondent pas aux besoins actuels. C'est dans cet espoir que je me suis décidé à livrer à la publicité quelques-unes de mes expériences relatives à ce sujet.

Les principales méthodes que nous avons à considérer sont les suivantes :

1° Extraction de la glycérine des liquides concentrés au moyen de l'alcool et de l'éther et son dosage direct par évaporation des solutions obtenues;
2° Transformation de la glycérine en glycérine monoplombique à l'aide de l'oxyde de plomb;
3° Oxydation par du bichromate;
4° Transformation en triacétine au moyen de l'anhydride acétique.

I. — Extraction directe.

On détermine la densité de l'échantillon, on place 20 à 25 centimètres cubes dans un vase à évaporer, on neutralise par de l'acide sulfurique, si la liqueur est alcaline (ce qui est d'ordinaire le cas), et on évapore au bain-marie à consistance sirupeuse. Après refroidissement, on ajoute un mélange d'une partie d'éther et de deux parties d'alcool, et on casse avec soin le précipité salin à l'aide d'un petit pistil. On filtre dans un gobelet taré et on lave bien le précipité avec de l'éther-alcool. On évapore le solvant au bain-marie et on chauffe le résidu à 110° jusqu'à poids constant. Dans ce résidu, on détermine la cendre dont on soustrait le poids au poids total : la différence est censée représenter le poids de la glycérine pure.

Les défauts de cette méthode sont les suivants :

L'éther-alcool extrait non seulement la glycérine, mais encore une quantité considérable d'impuretés organiques contenues dans l'échantillon, et celles-ci sont comptées comme glycérine. Les substances grasses et résineuses, en tant qu'elles sont solubles dans la glycérine neutralisée, viennent également augmenter le poids de la glycérine obtenue par cette méthode. D'autre part, il se produit toujours une perte par volatilisation qui contrebalance la première erreur et l'excède même généralement, en sorte que les résultats sont trop bas, comme le sont d'ordinaire les résultats obtenus dans les extractions directes.

En ce qui concerne la volatilité de la glycérine, je puis citer mes expériences personnelles publiées antérieurement (1).

Il est indubitable que la glycérine est volatile, car par l'échauffement au bain-marie de solutions *concentrées* de glycérine, on voit se dégager d'épaisses fumées blanches et le poids de la glycérine diminue considérablement et constamment. Mais on admet généralement que même les solutions aqueuses étendues de glycérine perdent considérablement par l'ébullition et que la glycérine se volatilise avec la vapeur d'eau. Cette manière de voir ne repose pas sur un fondement solide. Des solutions contenant jusqu'à 50 pour 100 de glycérine ne perdent pas de glycérine par l'ébullition pendant deux heures, si on a le soin de remplacer constamment l'eau évaporée. Même une solution à 74 pour 100 de glycérine subit dans ces conditions une perte qui ne s'élève qu'à 1 ou 2 pour 100. La volatilité commence quand les solutions ont atteint une concentration plus élevée et aux températures dépassant 100°.

A moins que l'évaporation définitive de l'éther-alcool et de l'eau ne soit opérée dans le vide, la méthode basée sur l'extraction directe est par conséquent presque sans valeur. Quant à évaporer les solutions dans le vide, l'espace de temps nécessaire pour l'analyse rend peu pratique ce raffinement.

II. — Méthode basée sur l'emploi de l'oxyde de plomb.

On mélange 2 grammes de l'échantillon à essayer avec 40 grammes environ de litharge pure et on chauffe au bain d'air à 130° centigrades jusqu'à poids constant en ayant soin d'employer de la litharge exempte de substances qui peuvent exercer un effet préjudiciable sur le résultat, et de chauffer au bain d'air exempt d'acide carbonique.

L'accroissement de poids de la litharge, moins le poids de la substance non volatilisable à 160° centigrades, multiplié par le facteur 1,243, est censé représenter le poids de la glycérine contenue dans les deux grammes de l'échantillon.

Dans beaucoup de cas cette méthode donne de très bons résultats qui s'accordent bien avec ceux fournis par les autres méthodes que nous examinerons plus loin.

Dans d'autres cas la concordance n'est pas satisfaisante.

Dans les glycérines plus pures, composées presque exclusivement de chlorure de sodium et de glycérine et ne contenant que très peu d'autres matières organiques, le dosage de la glycérine par cette méthode donne des résultats exacts. Mais dans les échantillons contenant des quantités notables d'alcali libre, des sulfates ou des substances résineuses, les résultats sont, à mon avis, entachés d'erreur. Dans les échantillons de cette sorte, il est très difficile de volatiliser à 160° la totalité de la glycérine, même par une ébullition très prolongée. Il en résulte que les nombres obtenus sont généralement trop bas. D'autre part, comme le bain d'air contient toujours de l'acide carbonique qui se combine à l'alcali libre, renfermé naturellement dans le produit examiné, ou formé par l'action de l'oxyde de plomb sur les sulfates, cette erreur est jusqu'à un certain point contrebalancée.

Cette méthode est beaucoup employée, mais elle est tellement lente et donne prise à tant d'objections que je ne puis pas la considérer comme une méthode pratique.

---

(1) *Analyst.*, vol. 12, p. 65.

III. — Méthode basée sur l'emploi du bichromate.

Ainsi que je l'ai démontré par de nombreuses expériences publiées précédemment (1), la glycérine pure, chauffée avec du bichromate et de l'acide sulfurique, s'oxyde quantitativement pour donner de l'acide carbonique. Dans le cas de glycérines très fortes et pures, l'acide carbonique dégagé peut être mesuré ou pesé, comme le proposent Cross et Bevan, et Legler. Mais dans les glycérines brutes et souillées d'impuretés, il est nécessaires d'éliminer préalablement les impuretés, et, à la suite de cette opération, l'échantillon devient tellement dilué qu'il est impossible de déterminer exactement l'acide carbonique dégagé. J'ai adopté le mode opératoire suivant :

Solutions à employer :

1° Solution de bichromate, contenant au litre 74 gr. 86 environ de bichromate et 150 centimètres cubes d'acide sulfurique fort. La puissance oxydante exacte de cette solution doit être déterminée par titrage avec des solutions de quantités connues de fil de fer ou de sulfate ferroso-ammoniacal ;

2° Solution de sulfate ferroso-ammoniacal contenant 240 grammes environ de sel par litre ;

3° Solution de bichromate dix fois plus étendue que celle décrite ci-dessus. Le titre de la solution ferreuse doit exactement correspondre à celui de la solution de chromate. L'équivalent du chromate en glycérine s'obtient par un simple calcul (en divisant par 7,486 le nombre qui représente la quantité de bichromate employé).

Dans les glycérines pures l'oxydation est absolument quantitative.

Les glycérines brutes doivent être traitées comme suit :

Pour éliminer le chlore et les composés aldéhydiques, on ajoute une petite quantité d'oxyde d'argent à une quantité pesée de l'échantillon (1 gr. 5 environ) que l'on introduit dans un flacon de 100 centimètres cubes. Après avoir ajouté un peu d'eau, on abandonne le mélange à lui-même pendant une dizaine de minutes. On ajoute ensuite de l'acétate basique de plomb en léger excès, et de l'eau, de façon à avoir 100 centimètres cubes, et l'on filtre une portion du liquide à travers un filtre sec. On place 25 centimètres cubes de la portion filtrée dans un gobelet préalablement lavé avec de l'acide sulfurique et du bichromate pour éliminer toute trace de corps gras, on ajoute 40 à 50 centimètres cubes de la solution-type de bichromate, et ensuite 15 centimètres cubes d'acide sulfurique fort, et l'on chauffe le gobelet, couvert d'un verre de montre, pendant deux heures dans l'eau bouillante. Au bout de ce temps, on titre l'excédent de bichromate avec la solution de sulfate ferroso-ammoniacal.

La solution de bichromate étant nécessairement assez forte, la quantité employée doit être mesurée avec le plus grand soin. Il faut aussi faire attention à la température de l'air au moment du mesurage. J'ai trouvé qu'une solution de bichromate de la force indiquée plus haut se dilatait de 0,05 pour 100 pour chaque degré centigrade.

Les résultats de plusieurs expériences s'accordent bien. A la place de l'acétate basique de plomb, on peut employer du sulfate de cuivre et de la potasse caustique pour précipiter les impuretés organiques ; mais je préfère et emploie toujours le premier.

Au point de vue pratique, la méthode est expéditive et n'offre pas de difficultés. La seule objection à laquelle elle puisse donner lieu consiste en ce que la précipitation par l'acétate basique de plomb n'élimine pas complètement les impuretés. Ce qui en reste, modifie le résultat de l'expérience en ce qui concerne la teneur réelle en glycérine du liquide essayé. Mais tous les acides gras supérieurs, tous les acides résineux, ainsi que les albuminoïdes, les sulfures, les sulfocyanates et les aldéhydes sont éliminés par ce traitement, et les acides gras inférieurs, tels que l'acide acétique et l'acide butyrique, ne sont pas attaqués par le bichromate. Après la précipitation, les portions filtrées sont complètement incolores.

Au début de mes expériences, je ne prenais pas de précautions spéciales contre le

---

(1) *Analyst.*, vol. 12, p. 44.

dégagement de chlore pendant l'oxydation. Des expériences instituées en vue de déterminer l'influence exercée par l'acide chlorhydrique libre, avaient semblé démontrer que cette influence était nulle.

Plus tard, j'ai dû modifier mon opinion. Dans le cas de glycérines brutes contenant une grande quantité de chlorure de sodium, l'odeur du chlore pouvait quelquefois être perçue. Ce dégagement de chlore est peu considérable, lorsque le liquide est chauffé, comme il a été décrit plus haut, dans de l'eau bouillante; mais il devient assez grand, lorsque le liquide est chauffé sur la flamme nue. C'est ainsi que deux oxydations d'un échantillon, sans oxyde d'argent, ont indiqué 82.69 pour 100 de glycérine au bain-marie et 83.83 pour 100 de glycérine sur la flamme nue. L'addition d'oxyde d'argent élimine cette source d'erreur.

Néanmoins, l'objection théorique, à savoir que les impuretés sont incomplètement précipitées et contribuent à rendre les résultats trop hauts, subsiste. Mais, comme j'espère le prouver ultérieurement, elle n'est que théorique.

IV. — Méthode basée sur l'emploi de l'anhydride acétique.

Cette méthode tout récemment publiée par Benedict et Cantor est basée sur la transformation de la glycérine en triacétine et la saponification subséquente de celle-ci. Le dosage de la glycérine par cette méthode se réduit donc à une opération acidimétrique.

On chauffe à l'ébullition pendant une heure et demie 1 gr. 5 de glycérine brute avec 7 grammes d'anhydride acétique et 3 à 4 grammes d'acétate sodique anhydre. Après refroidissement, on ajoute 50 centimètres cubes d'eau et l'on chauffe le mélange jusqu'à ce que la triacétine se soit dissoute. J'évite de faire bouillir le liquide parce que la triacétine se saponifie rapidement dans ces conditions.

On filtre ensuite le liquide dans un grand ballon, on lave le résidu sur le filtre avec de l'eau, on laisse refroidir la portion filtrée, on ajoute de la phénolphtaléine, et on neutralise exactement le liquide avec une solution étendue (2 à 3 pour 100) d'alcali dont la force doit être exactement connue; 25 centimètres cubes d'une solution à 10 pour 100 de soude caustique, dont la force a été vérifiée au moyen d'un acide normal, sont ajoutés au liquide que l'on chauffe à l'ébullition pendant dix minutes pour saponifier la triacétine. L'excédent d'alcali est alors titré avec de l'acide normal : 1 centimètre cube d'acide normal correspond à 0 gr. 03067 de glycérine.

Cette méthode est rapide et extrêmement simple : si l'on prend certaines précautions, les résultats sont presque concordants.

Ces précautions sont les suivantes :

L'échauffement dans les différentes phases de l'opération doit être effectué dans un ballon muni d'un appareil à reflux, la triacétine étant quelque peu volatile.

L'acétate sodique employé doit être presque anhydre. J'ai trouvé que le sel que j'avais acheté comme anhydre, ne l'a été dans aucun cas.

Il doit donc être desséché avec précaution avant d'être employé. Si le sel n'est pas sec, la transformation de la glycérine dans le composé triacétylique n'est pas complète. Ainsi un échantillon de glycérine pure contenant 98,5 pour 100 de glycérine, dont la transformation dans le composé triacélytique a été opérée au moyen de l'anhydride acétique et de l'acétate sodique *imparfaitement déshydraté*, a donné les résultats suivants : 65.9, 72.2, 71.4 et 66.0 pour 100 de glycérine. Un échantillon de glycérine brute qui contenait 79.2 pour 100 de glycérine, a fourni dans les mêmes conditions 67.6 pour 100 de glycérine.

La triacétine se décompose graduellement au contact de l'eau. Toutes les opérations qui suivent la transformation de la glycérine en triacétine doivent donc être conduites aussi rapidement que possible. Les exemples suivants démontrent amplement cette nécessité.

Un échantillon de glycérine brute, analysé par cette méthode proprement conduite, a

donné 80.9 pour 100 de glycérine. Quinze minutes après l'addition d'eau à la masse contenant l'anhydride acétique, 78.3 pour 100 de glycérine ont été trouvés ; au bout d'une heure, 76.9 pour 100. Dans un autre échantillon contenant 79.7 pour 100 de glycérine, 77.7 pour 100 ont été trouvés au bout d'une heure. Enfin, un troisième échantillon qui contenait 84.0 pour 100 de glycérine, a indiqué, au bout d'une heure, 79,6 seulement.

Plus marquée encore est l'action de l'alcali sur la triacétine, et il est nécessaire, par conséquent, de neutraliser avec autant de soin que possible l'acide acétique libre après l'acétylisation de la glycérine, en agitant rapidement le liquide dilué, de façon que l'excès d'alcali ne soit pas localisé. La détermination devient inexacte si le liquide reçoit un excès d'alcali, même que cet excès soit neutralisé aussi rapidement que possible. Un échantillon de lessives de savon concentrées qui, dûment analysé, avait donné 50.9 pour 100 de glycérine, n'en a indiqué que 40.9 pour 100 après une très courte action d'un excès d'alcali.

On voit que, quelque parfaite que soit théoriquement la méthode, pratiquement elle a une tendance à fournir des résultats un peu au-dessous de la vérité.

Il est inutile de décrire ici la méthode basée sur l'oxydation par le permanganate, proposée par Fox et Wanklyn et modifiée ultérieurement par Benedict et Zsigmondy. La méthode a été abandonnée par Benedict lui-même et ne m'a jamais fourni des résultats tant soit peu exacts.

J'ai comparé dans un grand nombre de cas la méthode du bichromate, telle que je l'emploie, avec la méthode de l'acétine, et je donne dans le tableau ci-dessous quelques-uns des résultats obtenus :

	Méthode du bichromate.	Méthode de l'acétine.
Glycérine pure	98.48	98.5
—	98.58	
—	98.53	97.9
Glycérine brute (sans employer Ag^2O)	80.25	
—	80.39	
Même échantillon (avec Ag^2O)	79.19	79.25
—	79.14	79.0
—	79.56	
Glycérine brute (avec Ag^2O)	83.14	83.3
—	82.79	
—	81.53	81.4
—	78.57	78.9
—	79.04	
—	80.21	80.9
—	80.83	
—	80.52	79.7
—	80.14	
—	79.63	79.2
—	79.11	
—	82.78	82.5
—	80.96	80.9
—	80.32	80.25
—	80,46	80.9
—	83.32	82.3
—	78.13	78.05
—	77.81	78.0
—	80.85	80.75
—	83.4	84.1
Lessives de savon concentrées	32.84	31.47
— —	50.35	50.9
— —	50.59	

La concordance de ces résultats est très marquée, les différences constatées ne dépassant pas les limites d'erreurs d'expérience. La concordance des résultats de deux méthodes

basées sur des principes tout différents, prouve que toutes les deux mesurent aussi exactement que possible la glycérine en présence. Pour obtenir des résultats encore plus exacts, je propose d'essayer chaque échantillon par les *deux* méthodes et de prendre la moyenne des deux nombres obtenus.

Dans le cas de liqueurs très diluées, telles que les lessives de savon non concentrées, il est nécessaire de concentrer préalablement l'échantillon jusqu'à 50 pour 100 de glycérine, si l'on veut employer la méthode de l'acétine. Elle donne des résultats faux, lorsque la proportion de la glycérine descend à 30 pour 100. Dans ces cas, je préfère employer la méthode du bichromate seul.

La détermination de la glycérine dans les corps gras et les savons est conduite comme il suit :

On saponifie 3 grammes environ du corps gras par de la potasse alcoolique. Sans chasser l'alcool, on étend d'eau la solution de savon de façon à avoir 200 centimètres cubes, on décompose par de l'acide sulfurique étendu, on sépare par filtration les acides gras insolubles que l'on peut doser de la façon usuelle. On fait bouillir vigoureusement les portions filtrées et les eaux de lavage, dont les volumes réunis s'élèvent à 500 centimètres cubes, pendant une demi-heure dans un gobelet couvert, et l'on ajoute de l'acide sulfurique et du bichromate, comme il a été décrit plus haut. Quelques résultats ainsi obtenus sont relatés dans le tableau suivant :

	Glycérine. — Pour 100.
Huile d'olive	10.26
Huile de foie de morue	9.87
Huile de lin	10.24
Margarine	10.01
Beurre	12.4
—	11.96

Deux autres points sur lesquels les fabricants de glycérine brute cherchent à être renseignés, ce sont la teneur en sels minéraux et la densité de la glycérine.

Toutes les deux déterminations ne présentent pas de difficulté, ce qui n'empêche pas que les résultats s'accordent souvent très mal, lorsque l'échantillon est placé entre les mains des expérimentateurs différents. Cette question a une certaine importance, parce que les contrats de vente contiennent généralement une clause limitant la teneur en sels du produit.

Un échantillon prélevé sur un seul et même produit m'a fourni 11.26 pour 100 de sels, et 9.00 pour 100 à MM. Teschemacher et Smith, les chimistes bien connus. Un autre échantillon a donné 10.75 pour 100 à moi et 10.05 pour 100 à MM. Teschemacher et Smith.

Des échantillons duplicata ont alors été placés entre les mains de M. Norman Tate et M. Bernard Dyer, qui ont trouvé respectivement 10.78 et 10.85 pour 100.

En déterminant les sels dans un échantillon de glycérine, il faut avoir le soin de ne jamais chauffer au rouge le vase de platine dans lequel on calcine la substance. Il est nécessaire de la laisser brûler sur un bec Argaud, à une température aussi basse que possible. 1 à 2 grammes de glycérine brute sont d'ordinaire calcinés en une à deux heures. Si le vase est fermé par un couvercle de platine, la calcination est souvent plus rapide.

M. H.-D. Richemond détermine la cendre beaucoup plus rapidement et presque aussi exactement, en carbonisant l'échantillon et ajoutant une petite quantité d'acide sulfurique au résidu qui est ensuite calciné sur une bonne flamme d'un bec Bunsen. La quantité de cendre sulfatée, multipliée par 0.8, s'accorde bien avec le nombre qu'on trouve en calcinant la substance sans addition d'acide sulfurique, quoique les produits provenant de différentes fabriques présentent de légères variations, ainsi que le montre le tableau suivant :

Glycérines brutes.

	Cendre.	Cendre sulfatée.	Cendre sulfatée multipliée par 0.8.	Différence.
1	12.29	15.40	12.32	+ 0.03
2	11.06	13.40	11.12	+ 0.06
3	11.37	14.08	11.26	— 0.11
4	10.99	13.40	10.72	— 0.27
5	11.08	13.76	11.51	— 0.07
6	10.63	13.46	10.77	+ 0.14
7	9.24	11.41	9.13	+ 0.11
8	9.71	11.70	9.36	— 0.35
9	10.60	13.62	10.90	+ 0.30
10	9.38	10.52	9.22	— 0.16
11	8.83	11.05	8.84	+ 0.01
12	8.74	10.92	8.74	—
13	8.81	10.52	8.42	— 0.39
14	8.89	11.19	8.95	— 0.06
15	9.88	12.34	9.87	— 0.01
16	9.62	11.97	9.58	— 0.04
17	8.75	10.87	8.70	— 0.05
18	10.18	12.63	10.10	— 0.08
19	10.55	13.00	10.40	— 0.15
20	9.48	11.83	9.48	—
21	11.74	14.72	11.77	+ 0.03
22	10.78	13.32	16.65	— 0.13
23	10.66	13.44	10.75	+ 0.09
24	10.78	13.54	10.83	+ 0.05
25	9.32	11.52	9.22	—
26	10.30	12.88	10.31	+ 0.01
27	10.10	12.54	10.13	+ 0.03
28	19.07	14.26	15.41	— 0.66
29	10.68	12.90	10.32	— 0.36
30	10.76	12.98	10.38	— 0.38

En supposant que la totalité de la cendre était composée par du chlorure de sodium le facteur théorique devait être 0.824.

Pour les glycérines préparées par un seul et même fabricant, ce facteur est à peu près constant.

La densité de la glycérine est généralement déterminée à l'aide de la balance à densité. Une excellente forme de cet instrument est fabriquée par Sartorius, de Gœttingen. En raison de la grande viscosité de la glycérine, la balance agit pourtant très lentement, et on observe quelquefois des variations s'élevant à 0.002. Pour ces raisons, je préfère employer un tube de Springel qui est rempli, au moyen d'une pompe à air, de glycérine préalablement chauffée dans un ballon fermé, au bain-marie, pour réduire la viscosité. Le tube ainsi préparé est plongé dans l'eau à 15°,5. Si la température n'est pas exactement de 15°,5, il faut corriger le résultat obtenu de 0.00058 pour chaque degré centigrade.

La densité de la glycérine pure est la mesure de la glycérine elle-même. Un grand nombre de tableaux très contradictoires ont été publiés indiquant, d'après la densité d'un produit, sa teneur en glycérine. Le seul tableau suffisamment exact est, suivant mon expérience, celui dressé par Lenz (1). Mais Lenz avait déterminé les densités à des températures variant de 12 à 14° centigrades. A l'aide du facteur indiqué plus haut

(1) *Zeitschrift Annalen Chemie*, vol. 19, p. 302.

(0.00058 pour chaque degré centigrade), M. H.-D. Richemond a recalculé pour la température de 15°,5 les nombres donnés dans le tableau de Lenz :

Glycérine. Pour 100.	Densité à 15.5°.	Glycérine. Pour 100.	Densité à 15.5°.
100	1.2674	87	1.2327
99	1.2647	86	1.2301
98	1.2620	85	1.2274
97	1.2594	84	1.2248
96	1.2567	83	1.2222
95	1.2540	82	1.2196
94	1.2513	81	1.2169
93	1.2486	80	1.2143
92	1.2460	79	1.2117
91	1.2433	78	1.2090
90	1.2406	77	1.2064
89	1.2380	76	1.2037
88	1.2353	75	1.2011

Pour illustrer les écarts qu'on a très fréquemment à constater dans les analyses de la glycérine, je voudrais relater un cas récent qui peut être considéré comme un cas typique.

Un lot de glycérine brute envoyé d'Angleterre à Hambourg a été analysé par cinq chimistes différents qui ont opéré tous sur des échantillons identiques. Voici les résultats des analyses :

		Glycérine. Pour 100.
1. Le chimiste de l'acheteur a trouvé		71.9
2. Dr Frésénius		73.74
3. Schalkwyk et Pennink, Rotterdam		76.63
4. Norman Tate		77.24
	(*a*)	80.32
5. Hehner	(*b*)	79.35
	(*c*)	79.29

Le premier chimiste emploie la méthode de l'extraction directe par l'éther-alcool ; le docteur Frésénius, la méthode du permanganate ; Schalkwyk et Pennink et Tate, celle de l'oxyde de plomb. Mes résultats personnels ont été obtenus (*a*) par l'oxydation par le bichromate sans emploi préalable de l'oxyde d'argent (*b*) ; par le bichromate avec emploi d'oxyde d'argent, et (*c*) par la méthode basée sur la transformation de la glycérine dans le composé acétylique.

Dans toute la série d'analyses, il n'y a que les deux derniers résultats qui s'accordent.

J'espère que mes observations amèneront un accord entre différents chimistes, quant au mode d'analyse à adopter. Celui que je recommande consiste :

1° A employer la méthode du bichromate et celle de l'acétine, en prenant la moyenne des deux résultats obtenus ;

2° A sulfater la cendre, pour éviter toute divergence entre différents expérimentateurs.

A. B. .

DE LA CRYOLITHE ET DE SON REMPLACEMENT DANS L'INDUSTRIE DU VERRE

Par RICHARD ZSIGMONDY.

(*Dingler's Journal*, t. 271, p. 36 et 80.)

Depuis que la cryolithe se trouve dans le commerce en quantités considérables, elle a été employée très avantageusement dans l'industrie du verre pour la préparation de verres laiteux ou opales.

Quand, il y a environ trois ans, la production de la cryolithe du Groenland fut cédée par le gouvernement danois à la compagnie d'Oeresund, le prix de ce minerai s'éleva dans de telles proportions que les fabricants de verre se virent immédiatement obligés de lui chercher un remplaçant moins coûteux.

On fit, avec plus ou moins de bonheur, des recherches pour remplacer la cryolithe par un mélange de feldspath et de spath fluor. A ces recherches, on doit la fabrication de ce qu'on a appelé le verre spathique.

A cette époque, parut aussi un mémoire de C. Weinreb (1) qui proposa le fluorure de sodium, mélangé avec des minerais aluminiques, pour remplacer la cryolithe. Pour transformer industriellement le spath fluor en fluorure alcalin, on le fondrait, d'après Weinreb, dans un four tournant, avec du carbonate de soude ou de potasse, ou le sulfate en présence de sable et de charbon.

Je fus, peu de temps après, engagé par un verrier autrichien à m'occuper de l'étude de la même question. Il fut bientôt évident pour moi que le fluorure de potassium serait trop coûteux comme substitut de la cryolithe, parce que dans sa préparation par fusion de spath fluor avec du carbonate de potasse, il faut employer un grand excès de ce dernier, excès qu'il est difficile d'éliminer du fluorure de potassium et, même en se servant du fluorure de potassium pur, il faut mettre, pour la fusion du verre, plus de potasse qu'on n'en avait déjà employé. D'après cela, le substitut de la cryolithe reviendrait encore plus cher que celle-ci elle-même. Il ne reste donc plus, en dehors de quelques matières minérales contenant du fluor et se rencontrant dans la nature en quantités relativement peu considérables, comme la lépidolithe, que le fluorure de sodium qui puisse avec avantage être employé à la place de la cryolithe. J'ai fait quelques essais d'après le procédé indiqué par Weinreb; ils m'ont montré que le fluorure de sodium ne peut être préparé en grand d'une façon suffisamment économique, parce que quand on effectue la fusion du spath fluor avec un peu de silice et l'excès nécessaire de carbonate de soude, en faisant en sorte que ce dernier ne soit pas trop grand, on obtient une masse se ramollissant très difficilement dans l'eau de laquelle on ne peut extraire que très peu de fluorure de sodium. Si, même, on arrive à obtenir une masse frittée, se ramollissant bien, la faible solubilité du fluorure alcalin (1 : 23) rend nécessaire l'évaporation de grandes quantités d'eau, ce qui rend le procédé extrêmement onéreux.

Ces diverses circonstances m'ont amené à étudier un nouveau procédé de préparation du fluorure de sodium qui repose sur la méthode de Weinreb.

Toutefois, avant de décrire en détail mes recherches particulières, je crois nécessaire de dire quelques mots de la chimie des verres à la cryolithe et au spath et de comparer les propriétés de ces deux espèces de produits.

Déjà en 1869, c'est-à-dire peu de temps après l'introduction de la cryolithe dans l'industrie du verre, deux opinions absolument contradictoires furent émises par deux auteurs différents sur la façon dont se comporte la cryolithe dans la fusion du verre.

---

(1) *Étude sur le verre à la cryolithe* (*Dingler's Journal*, t. 256, p. 361).

Benrath (1), s'appuyant sur le résultat de ses recherches et de ses analyses, arriva à cette conclusion que la cryolithe réagit sur la silice d'après l'équation :



$$Al^2Fl^6.\ 6\,NaFl + 14\,SiO^2 = 3\,SiFl^4 + 3\,Na^2O.\ Al^2O^3.\ 11\,SiO^2.$$

et il attribua l'opalescence du verre à la cryolithe à l'alumine précipitée. Williams (2), au contraire, attribua le même phénomène au silico-fluorure de sodium, et il expliqua la réaction de la manière suivante : le fluorure de sodium se combine au fluorure de silicium formé par l'acide silicique et la cryolithe pour donner du silicofluorure de sodium, et le reste de silice se combine avec l'oxyde de zinc, la soude et l'oxyde d'aluminium formés en donnant un mélange de silicates qui ne diffère pas essentiellement de la composition du verre.

P. Ebell (3) fit aussi quelques recherches sur la question de la cryolithe. Il fondit, comme Benrath, 1 partie de cryolithe avec 2 parties de sable et étudia le verre opale obtenu. Il n'y trouva, contrairement aux assertions de Benrath, que 1,74 pour 100 de fluor. Il prouva, en outre, qu'en employant un excès de silice, on peut éliminer tout le fluor et que le verre ainsi obtenu n'est plus trouble. En fondant ensemble 100 parties de morceaux de verre avec 10 parties de silico-fluorure de sodium, il obtenait un verre incolore à éclat de cristal.

Hagemann et Jörgson (4) montrèrent que les verres préparés au moyen de spath fluor, aussi bien que ceux préparés avec la cryolithe contiennent du fluor.

Quelques années plus tard, Weinreb (5) s'occupa du même sujet et fit voir, jusqu'à l'évidence, que du fluorure de sodium ou de l'alumine mélangés seuls avec la composition pour verre ne donnent aucun trouble à ce dernier, mais que, par mélange des deux, on peut produire des verres laiteux.

Enfin M. Schwarz (6), dans ses études sur le verre, sans avoir connaissance du travail de Weinreb, émit aussi l'avis que l'opalescence du verre au fluor doit être très vraisemblablement attribuée à la formation de silico-fluorure de sodium.

Examinons maintenant de plus près les raisons sur lesquelles les auteurs ont fondé leurs opinions. Benrath trouva dans un verre de la *Hat-cast porcelain company :* 67 pour 100 SiO^2, 11 pour 100 Al^2O^3 et 20 pour 100 Na^2O. Il fondit de la cryolithe avec le double de son poids de silice, et il trouva que tout le fluor se dégageait à l'état de fluorure de silicium. Une petite quantité de fluor devait cependant être restée dans le verre et avoir échappé à son observation; car de l'alumine pure ne produit aucun trouble dans du verre dépourvu de plomb. C'est ce qu'Ebell et Weinreb ont montré, et cela résulte aussi de l'essai suivant que j'ai fait moi-même : j'ai fondu dans un four Siemens :

70^{dg} sable.
25 kaolin $\left\{ \begin{array}{l} 10\ Al^2O^3 \\ 11\ SiO^2 \end{array} \right.$
34 carbonate de soude.

Il en est résulté un verre très fusible, à éclat de cristal, sans le moindre trouble. Le verre, chauffé de nouveau, ne s'est pas troublé. Il se rapprochait, comme composition, de la formule $\frac{2}{5}\,Al^2O^3.\ \frac{7}{5}\,Na^2O.\ 6\,SiO^2$. (Je rapporte ici, comme je continuerai, du reste, de le faire dans la suite pour plus de clarté, les formules des verres à 6 SiO^2 et j'écris, en conséquence, des fractions pour les autres molécules. La formule précédente en

---

(1) *Dingler's Journal*, t. 192, p. 240 (1869).
(2) *Dingler's Journal*, t. 192, p. 412 (1869).
(3) *Id.*, t. 225, p. 77 (1877).
(4) *Id.*, t. 213, p. 223 (1874).
(5) *Id.*, t. 256, p. 362 (1885).
(6) *Bulletin de la Société pour l'avancement de l'industrie* (1887).

nombres entiers serait : $2\ Al^2O^3.\ 7\ Na^2O.\ 30\ SiO^2$. Les deux verres de Weinreb fondus dans un creuset de platine répondent, à peu de choses près, aux formules suivantes : $\frac{1}{2}\ Al^2O^3.\ Na^2O.\ 6\ SiO^2$ et $\frac{2}{3}\ Al^2O^3.\ \frac{8}{5}\ Na^2O.\ 6\ SiO^2$; le premier était craquelé et insuffisamment cuit, le second était clair et limpide. Comme on voit, on peut, sans inconvénient, incorporer une grande quantité d'alumine à un verre même dépourvu de chaux; seulement, il faut, dans ce cas, élever la teneur en alcali un peu au-dessus de la dose normale.

Williams a trouvé la composition suivante, comme moyenne de 5 analyses d'un verre américain à la cryolithe :

SiO^2	63.84
Al^2O^3	7.86
Fe^2O^3	1.50
Mn O	1.12
Ln O	6.99
Ca O	1.86
Mg O	0.25
Fl	8.05

On ne s'explique pas bien pourquoi Williams attribue le trouble du verre au silico-fluorure de sodium, corps qui n'est même pas stable à la température du rouge. Les silicofluorures métalliques perdent, si on les soumet quelque temps au rouge, tout le fluorure de silicium (Berzélius), et il reste le fluorure métallique (voir aussi Gmelin-Krant, Handbuch der Chemie). Williams, s'appuyant sur ses analyses, admet pour le verre à la cryolithe la formule : $2\ (R^2O^3.\ 3\ SiO^2 + 3\ [R\,O.\ 3\ SiO^2]) + NaFl.\,SiFl^2$. Il faut remarquer que Williams emploie encore les anciennes formules par équivalents. RO signifie ZnO, CaO, MgO, MnO et Na^2O. De ses chiffres, j'ai déduit la formule suivante, en admettant que le fluorure d'aluminium est la cause de l'opalescence du verre :



$$Na^2O.\ \frac{9}{10}\ RO.\ 6\,SiO^2 + \frac{1}{2}\ Al^2Fl^6.$$

C'est là une formule qui offre avec celle d'un verre beaucoup plus de ressemblance que celle de Williams. Si, d'après la teneur en aluminium, on compte la quantité de cryolithe qui a dû être employée, on arrive à la composition suivante :

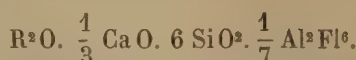
100 parties	Sable.
46.7 —	Cryolithe.
10 —	Blanc de zinc.

Il en résulte que 2,5 parties de fluor ont disparu à l'état de fluorure de sodium et 12,3 à l'état de fluorure de silicium, c'est-à-dire plus de la moitié de la quantité primitive de fluor. L'oxyde de zinc a contribué à la formation de silicate, et, par suite, préservé le fluorure d'aluminium de la décomposition. Il résulte aussi des chiffres donnés par Weinreb que l'addition d'oxydes ou de carbonates préserve une partie de la cryolithe de la décomposition. L'analyse d'un verre autrichien à la cryolithe, étudié par Weinreb, donne les nombres suivants rapportés à 100 SiO^2 :

SiO^2	100
Al^2O^3	4.0
Ca O	4.9
K^2O	5.6
Na^2O	12.1
Fl	4.8

De la teneur du verre en alumine, il résulte qu'on a dû employer pour sa préparation 16,4 parties de cryolithe, correspondant à 8,9 parties de fluor. On retrouve 4,8 parties de fluor dans le verre. Il en a donc disparu la moitié. De l'analyse, j'ai déduit la formule

suivante : $\frac{5}{6} R^2O. \frac{1}{3} CaO. 6 SiO^2. \frac{1}{7} Al^2Fl^6$. Ici encore, la silice n'a eu qu'une action décomposante sur la cryolithe, pour se combiner à la quantité d'alcali nécessaire pour la formation du verre. En faisant fondre ensemble 100 parties SiO^2, 20 parties NaFl, 2 parties K^2CO^3, 7 parties Na^2CO^3, 8 parties $CaCo^3$ et 6 parties $Al^2(OH)^2$, mélange correspondant à la composition calculée du verre précédent, Weinreb obtint un verre à la cryolithe sans défaut. En tout cas, ici, la silice, pour former le verre, a décomposé la moitié du fluorure de sodium employé, tandis que l'autre moitié de celui-ci a donné avec l'alumine du fluorure d'aluminium et de la soude; d'après cela, le verre laiteux obtenu présente la composition suivante :



$$R^2O. \frac{1}{3} CaO. 6 SiO^2. \frac{1}{7} Al^2Fl^6.$$

Comme nouvelle preuve en faveur de l'observation de Weinreb que du fluorure de sodium seul ne suffit pas pour rendre un verre calcaire opaque, je peux citer un essai que j'ai fait : dans un creuset réfractaire d'une contenance d'environ 1 kilog. 5, j'ai fait fondre au four Siemens la composition suivante :

Sable	65dg
Carbonate de potasse	18
Carbonate de soude	5
Chaux	13
Fluorure de sodium	9

Pour préserver le fluorure de sodium de l'action des flammes, je recouvris le creuset d'un couvercle. Peu de temps après que celui-ci fut mis au four, une vive réaction se manifesta. Le couvercle tremblait, le verre fumait et le creuset se fissura. Il fallut toute la surveillance de l'ouvrier pour empêcher le creuset de se vider. Après refroidissement, le verre fondu fut trouvé limpide et clair, et le creuset profondément attaqué.

Si je ne craignais d'être trop long, je pourrais encore extraire de la littérature quelques exemples d'essais sur les verres à la cryolithe; mais je ne pourrais rien en tirer d'essentiellement nouveau, et je déduis des observations citées plus haut les conséquences suivantes :

1.) Ce qui produit l'opalescence du verre à la cryolithe, ce n'est pas le silico-fluorure de sodium, mais très probablement le fluorure d'aluminium.

2.) Ni le fluorure de sodium, ni le silico-fluorure de sodium ne sont susceptibles de rendre opalescent un bon verre calcaire. Le premier se produit au rouge par la décomposition du dernier, et tous les deux à la température du four Siemens se dégagent du verre.

3.) Le fluorure de sodium et l'alumine, mélangés *ensemble* à la composition pour verre, donnent de bons verres opales.

4.) Les combinaisons fluorées des métaux agissent sur l'acide silicique libre à la température du rouge blanc, absolument de la même façon que le fait l'acide fluorhydrique à la température ordinaire. Il se produit du fluorure de silicium qui se dégage en emportant le fluor. Mais si l'acide silicique est combiné, les fluorures fondent avec le silicate sans être altérés.

5.) La composition de bons verres à la cryolithe ne diffère pas essentiellement de celle des autres verres; elle se rapproche beaucoup de celle des verres d'albâtre (par exemple, $R^2O. \frac{1}{5} CaO. 6 SiO^2$), et peut s'exprimer assez exactement par la formule suivante :



$$a R^2O. RO. 6 SiO^2 + b Al^2Fl^6.$$

a pouvant varier de $\frac{1}{3}$ à 1, et b de $\frac{1}{7}$ à $\frac{1}{2}$.

Quelques résultats d'expériences obtenus par M. Schott (1) paraissent être en contradiction avec la deuxième conclusion. Ce chimiste a opéré la fusion des mélanges suivants :

	I	II	III
Carbonate de soude	30	100	—
Fluorure de sodium	100	85	160
Silice	370	330	320
Minium	—	75	320

et il a obtenu des verres très laiteux. Le travail original de Schott n'est malheureusement pas en ma possession ; il me semble probable cependant que la fusion a été opérée à une température relativement faible. Le produit I a une composition qui diffère si complètement de celle d'un verre que le trouble peut s'expliquer facilement : de l'acide silicique est entré en fusion avec du fluorure de sodium bien au-dessous de son point de fusion, sans qu'il y ait eu décomposition (voyez Gmelin-Krant). Par contre, si la fusion a été effectuée à plus haute température, le trouble peut être attribué à l'alumine provenant de l'attaque du creuset.

En ce qui concerne la non-transparence des verres II et III, elle provient certainement de la formation de fluorure de plomb $PbFl^2$. Cela résulte des nombreuses recherches de H. Schwarz (2). Du verre normal plombique a été fondu avec des quantités variables de fluorure de calcium et de fluorure de potassium, et on a obtenu des verres bien opaques.

Verre spathique. — Les premiers essais pour la préparation de verres opaques au moyen de spath fluor additionné de minéraux aluminiques, comme le feldspath, ne furent pas heureux. Déjà, en 1879, M. N. Kempner avait fait breveter une composition pour verre laiteux au moyen de feldspath, de spath fluor et de spath lourd. J'ai peine à croire que l'auteur du brevet soit arrivé à des résultats satisfaisants. Il se pourrait cependant que le spath lourd ait la propriété de modifier avantageusement la préparation du verre fait avec du feldspath et du spath fluor; ce mélange ne donne jamais que des verres qui manquent d'homogénéité, attaquent le creuset et sont inutilisables dans la pratique.

J'eus l'idée d'ajouter au mélange du kaolin. Cela ne réussit pas : j'obtins régulièrement des verres opaques qui ne rappelaient que de très loin comme beauté, les verres à la cryolithe. Mais bientôt se présenta un autre inconvénient. La paroi du creuset restait inaltérée, tandis qu'au fond de celui-ci, on remarquait une grande quantité de cavités hémisphériques ayant de 1 à 10 centimètres de diamètre dans la plus grande dimension ; elles étaient remplies d'une matière transparente vitreuse. La paroi de ces trous était constituée par une croûte rugueuse à aspect de porcelaine formée aux dépens du creuset. En observant bien, on pouvait suivre les développements successifs de ces cavités; à l'endroit où elles se produisaient, le creuset finissait par se casser, ce qui arrivait au bout d'un ou de deux jours. Après refroidissement, on put facilement détacher du pot au moyen d'un marteau la masse vitreuse ainsi formée. On en a analysé un échantillon, et on lui a trouvé la composition suivante :

SiO^2	61.56	pour 100.
Al^2O^3	19.58	—
FeO	0.80	—
Na^2O	3.79	—
K^2O	3.61	—
PbO	0.94	—
MgO	1.77	—
CaO	6.65	—
Fl	0.65	—

(1) Sprechsaal, t. 85, p. 386.
(2) *Loc. cit.*

La présence d'oxyde de plomb s'explique par ce fait qu'on avait mis du minium dans le mélange. Par traitement à l'acide fluorhydrique, on obtint un résidu blanc finement divisé. Ce résidu, traité de nouveau par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, finit par se dissoudre; il consistait en majeure partie en alumine.

Comme on voit, la composition de cette perle de verre se rapproche beaucoup de celle d'un feldspath et s'en distingue surtout par la plus grande teneur en chaux. En raison de la composition chimique, de la forme hémisphérique de ce produit et des phénomènes qui accompagnent sa formation pendant la fusion, on peut, d'une façon très vraisemblable, expliquer son origine de la façon suivante : le spath fluor fond bien longtemps avant que la température nécessaire à la formation du verre ne soit atteinte; il coule inaltéré ou bien il s'unit en partie aux alcalis de la composition en formant ce mélange très fluide de fluorures que Schwarz (1) a obtenu dans la fusion d'un verre à la cryolithe. Ce mélange forme, dans la masse à moitié frittée de la composition, des canaux par lesquels il descend jusqu'au fond du creuset; il traverse la glaçure de celui-ci, attaque la matière réfractaire en abandonnant le fluor et forme ce verre dont l'analyse a été donnée plus haut. Une fois qu'un canal s'est produit, une autre quantité de spath fluor peut aller par le même chemin jusqu'au fond; de cette manière, on s'explique facilement les accroissements successifs des perles.

D'autres essais, faits en vue de la préparation de verre spathique, amenèrent des accidents semblables; on a alors pensé, et cela a réussi, à remplacer, au moins en partie, la cryolithe par d'autres minéraux. Je peux indiquer ici une composition pour verre qui s'est bien comportée dans la pratique :

Sable	100 parties.
Carbonate de potasse	7.1 —
Carbonate de soude	12.2 —
Spath fluor	7.4 —
Cryolithe	7.4 —
Orthoclase	7.1 —
Kaolin	1.9 —

Au lieu des deux derniers corps, on pourrait aussi employer 11 parties de feldspath; mais il faudrait alors prendre moins de sable et de carbonate de potasse.

Schwarz, dans son intéressant travail sur le verre, donne aussi l'analyse d'un verre spathique que je reproduis ici à cause d'une remarque importante à laquelle elle donne lieu :

SiO	67.8 pour 100.
Fe^2O^3	0.28 —
ZnO	9.2 —
CaO	8.0 —
MgO	1.2 —
Na^2O	9.0 —
K^2O	0.2 —
Fl	3.54 —

Il est extrêmement curieux que ce verre manque totalement d'alumine; mais on peut, dans le cas présent, expliquer simplement l'opalescence par la formation de fluorure de zinc qui est insoluble dans la masse vitreuse au même titre que le fluorure d'aluminium, le phosphate de chaux, la potée d'étain, et toute une série d'autres corps.

Des observations, non moins intéressantes, ont été aussi publiées par Hock (2) sur ce qu'on appelle « *l'opale français* »; ce chimiste a trouvé, à l'analyse, la composition suivante :

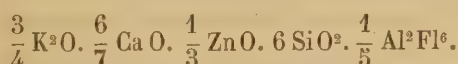
---

(1) *Loc. cit.*
(2) *Dingler's Journal*, t. 224, p. 624 (1877).

SiO^2	63.7 pour 100.	
PbO	16.5	—
Fe	0.3	—
Al^2O^3	16.8	—
K^2O	2.3	—

et on obtient un bon verre opale en fondant ensemble 100 parties de feldspath avec 22 parties de minium. Voilà donc un verre opale sans fluor! Il semble que l'alumine soit bien moins soluble dans les verres plombiques que dans ceux qui sont dépourvus de plomb, ce qui est peut-être en rapport avec la température relativement faible à laquelle s'opère la fusion.

Le grand avantage pécuniaire qu'offre pour l'industrie du verre le remplacement de la cryolithe a amené quelques fabricants à éviter les inconvénients, décrits plus haut, de la préparation du verre spathique en modifiant convenablement la marche de la fusion et en fondant des verres spathiques sans ajouter de cryolithe. Un verre semblable, que l'on fabrique aujourd'hui très avantageusement, conduit à la formule :



$$\frac{3}{4}K^2O.\ \frac{6}{7}CaO.\ \frac{1}{3}ZnO.\ 6\,SiO^2.\ \frac{1}{5}Al^2Fl^6.$$

Il m'est malheureusement impossible de communiquer la composition pour verre qui est encore à l'état de secret de fabrique. Mais je vais décrire quelques propriétés de ce produit qui montreront que même le meilleur verre spathique laisse encore à désirer : pendant la fusion, la masse manque d'homogénéité ; elle présente à sa surface des parties à aspect graisseux qui ne sont pas nettement séparées du fluorure de calcium liquide. On a donc beaucoup de déchets. En outre, le produit solidifié n'est pas d'un blanc aussi pur que le verre à la cryolithe, ce qui est dû à la chaux introduite dans le verre par la fluorure de calcium, comme on peut s'en rendre compte en se reportant à la formule donnée plus haut.

Ces inconvénients, et d'autres encore, sont cause que la cryolithe est toujours employée, encore aujourd'hui, dans les verreries en grandes quantités.

Mais il résulte bien de ce qui précède que si on arrive à trouver dans le commerce, à un prix convenable, un fluorure dépourvu de chaux, ce corps pourra certainement constituer un bon et utile remplaçant de la cryolithe. Peut-être le fluorure de sodium, mélangé avec de l'alumine, de l'oxyde de zinc ou du minium, pourra-t-il remplir ce but.

Je vais maintenant décrire un procédé de préparation du fluorure de sodium. Ce procédé n'a pas été vérifié par des essais en grand; mais il paraît devoir être très économique dans son application.

Voici en quelques mots cette méthode, dans laquelle on part du spath fluor.

On fond du spath fluor avec du carbonate de potasse en présence de silice; on lessive la masse obtenue et on traite la solution concentrée bouillante de fluorure de potassium par une solution saturée à 38° de carbonate de soude; il se précipite du carbonate de potasse qui, ainsi régénéré, peut être employé pour une nouvelle opération.

Comme le fluorure de potassium est extrêmement soluble dans l'eau, et que, d'autre part, le fluorure de sodium ne se dissout que dans 23 à 25 parties d'eau, il en résulte qu'on obtient à la fusion des masses faciles à lessiver, et ne demandant que peu d'eau pour leur épuisement complet; en outre, en raison de la grande différence de solubilité du carbonate de potasse et du fluorure de sodium, ces deux corps sont très faciles à séparer. Pour arriver à des résultats applicables dans la pratique, il a fallu faire toute une série d'essais de fusions avec des quantités variables de spath fluor, de silice et de carbonate de potasse, et déterminer les quantités de fluorure de potassium obtenues dans chaque lessivage. Les méthodes indiquées, jusqu'à présent, pour la détermination du fluor étaient ou trop longues ou trop incertaines. Je me suis donc décidé à en chercher une nouvelle et je me suis arrêté à celle-ci qui n'exige aucun appareil particulier, qui

est rapide et qui donne des résultats très satisfaisants pour beaucoup de recherches industrielles.

Ma méthode repose sur celle de titrage des terres alcalines de Knöfler (1).

Je détermine l'acide fluorhydrique combiné de la même façon que Knöfler titre l'acide sulfurique combiné, avec cette différence que, au lieu d'une solution de chlorure de baryum au 1/10e normale, j'emploie une solution de chlorure de calcium au 1/10e normale, et que je remplace simplement par la phénolphtaléine, l'indicateur primitivement indiqué par Knöfler. La solution de fluorure de potassium contenant encore du carbonate et du silicate de potasse inaltérés est neutralisée convenablement, à chaud, par de l'acide chlorhydrique, après addition de phénolphtaléine, et on traite par 1 centimètre cube de carbonate de soude au 1/10e normal : la liqueur se colore en rouge (réaction alcaline). On ajoute alors un excès de la liqueur de chlorure de calcium au 1/10e normale jusqu'à ce que la coloration rouge ait de nouveau disparu ; dans ces conditions, il se précipite d'abord du fluorure de calcium d'après l'équation suivante :



$$CaCl^2 + 2\,KFl = CaFl^2 + 2\,KCl;$$

Quand tout le fluorure de potassium est décomposé, le chlorure de calcium agit sur le carbonate de soude :



$$CaCl^2 + Na^2CO^3 = CaCO^3 + 2\,NaCl;$$

la liqueur devient neutre et se décolore. Mais comme on a ajouté un excès de $CaCl^2$, la silice se précipite à l'état gélatineux, sans cependant prendre part à la réaction.

On évalue alors l'excès de $CaCl^2$ par la méthode de Knöfler pour les terres alcalines, c'est-à-dire qu'on précipite par une solution de carbonate de soude au 1/10e normale, jusqu'à réapparition de la coloration rouge ; on filtre et on titre la liqueur avec une solution d'acide chlorhydrique au 1/10e normale après addition d'orangé de méthyle.

Pour rendre la méthode plus claire, je vais recourir aux formules. La solution primitive contient : KFl, K^2CO^3, K^2SiO^3.

Par neutralisation à l'acide chlorhydrique, il se produit : KFl, $4\,KCl$, SiO^2.

I. — Après addition de 1 centimètre cube de Na^2CO^3, la solution contient :			Na^2CO^3, KFl, KCl, SiO^2.
II. —	— $CaCl^2$, on a	dans la solution	$CaCl^2$, KCl,
		dans le précipité	$CaFl^2$, SiO^2, $CaCo^3$.
III. —	— Na^2CO^3, on a	dans la solution	Na^2CO^3, KCl, $NaCl$,
		dans le précipité	$CaFl^2$, $CaCO^3$, SiO^2.
IV. — Quand on titre de nouveau par HCl, on a en solution			$NaCl$, KFl.

Pour avoir la quantité de chlorure de calcium équivalente au fluorure de potassium, on n'a alors qu'à ajouter au volume de solution normale de chlorure de calcium employé (II) celui de l'acide chlorhydrique (IV) et à retrancher de la somme le volume des solutions de soude (I et III).

La première et la dernière neutralisation demandent seules des précautions particulières; les autres solutions peuvent s'ajouter rapidement et en excès; la filtration se fait facilement; aussi un titrage de fluor ne demande-t-il que de 15 à 30 minutes.

Avant de contrôler la méthode, il a fallu résoudre expérimentalement les questions suivantes :

1.) Comment se comporte l'acide fluorhydrique à l'égard des indicateurs pendant le titrage par un alcali ?

2.) Comment se comporte la solution de verre soluble à l'égard des indicateurs pendant le titrage par l'acide chlorhydrique?

3.) Comment se comporte une solution de verre soluble neutralisée par l'acide chlorhydrique à l'égard du chlorure de calcium?

Pour répondre à la première question, on a titré par la potasse de l'acide fluorhy-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie* (1885).

drique chimiquement pur en présence de méthylorange. Le changement de coloration, dû probablement à la formation de $KHFl^2$ ne s'est fait que lentement ; avec la cochenille, le virage a été plus rapide; mais c'est surtout avec le tournesol et la phtaléine que le point de neutralisation s'est montré le plus net.

2.) On a préparé une solution de verre soluble en fondant ensemble du carbonate de potasse et de la silice purs et dissolvant la masse. On a titré au moyen de différents indicateurs. On a trouvé que le silicate alcalin se comporte à l'égard des indicateurs comme l'alcali pur; l'acide silicique précipité est même sans action sur la phénolphtaléine.

3.) La solution obtenue par neutralisation du verre soluble a été traitée par du chlorure de calcium; il s'est séparé beaucoup de $Si(OH)^4$, mais la teneur de la solution en chlorure de calcium n'a pas varié comme le titrage à la soude l'a montré.

Des essais [1], il résulte que le mélange de méthylorange et de phénolphtaléine employé par Knöfler comme indicateur ne convient pas pour le titrage d'acide fluorhydrique. Comme, d'autre part, la cochenille et le tournesol, en présence de carbonate de chaux, précipitent par addition d'une solution de carbonate de soude, il en résulte qu'il ne reste plus que la phénolphtaléine qui puisse servir d'indicateur. L'essai [3] montre que le silicate de potasse qui se trouve dans la masse provenant de la fusion ne peut, en aucune façon, gêner par sa présence le titrage du fluor.

Après ces recherches préliminaires, on a soumis la méthode à une vérification approfondie :

A.) Quelques gouttes d'acide fluorhydrique pur furent titrées avec une lessive de soude au 1/10e normale en présence de phénolphtaléine; il a fallu pour la neutralisation 18 c. cubes 8 de lessive correspondant à 0 gr. 0752 d'acide fluorhydrique. Cette liqueur fut titrée comme il est dit plus haut; on a employé :

Na^2CO^3	1.0	centimètre cube + 11.0 centimètres cubes.
$CaCl^2$	29.6	30.6 — 12.0 = 18.6 centimètres cubes.
HCl	1.0	

Il fallait donc 18 c. cubes 6 de $CaCl^2$ correspondant à 0 gr. 0744 FlH.

Ba.) On a mis un peu d'acide fluorhydrique dans une capsule de platine et on a neutralisé convenablement avec 102 c. cubes 5 de la solution de soude au 1/10e normale. La solution a été ramenée à 100 centimètres cubes, et on a pris 25 centimètres cubes qu'on a titré comme plus haut. On a employé :

Na^2CO^3	1.0	centimètre cube + 3.1 centimètres cubes.
$CaCl^2$	28.8	29.5 — 4.1 = 25.4 centimètres cubes.
HCl	0.7	

On a donc trouvé 25 c. cubes 4 de solution de chlorure de calcium au lieu de 25 c. cubes 5.

Bb.) Avec 50 centimètres cubes de la même solution, il a fallu :

Na^2CO^3	1.0	centimètre cube + 7.0 centimètres cubes.
$CaCl^2$	56.5	58.3 — 8 = 50.3 centimètres cubes.
HCl	1.8	

Comme contrôle, on a filtré le précipité, et, après l'avoir chauffé légèrement, on l'a traité par l'acide acétique, puis lavé et chauffé de nouveau. Il est resté 0 gr. 3988 $CaFl^2$ correspondant à 51 c. cubes 03 $CaCl^2$. La moitié, correspondant à 25 centimètres cubes, équivaudrait à 25 c. cubes 5 de la liqueur au 1/10e normale.

Bc.) On a préparé une solution de carbonate et de silicate de soude en fondant ensemble 3 gr. 490 Na^2CO^3 avec 1 gr. 282 de silice pure, dissolvant la masse dans l'eau et étendant la liqueur à 250 centimètres cubes. 25 centimètres cubes de cette solution furent mélangés avec 25 centimètres cubes de la solution de fluorure de sodium employée plus haut, et on a titré le mélange.

On a employé :

H Cl.	33.5 centimètres cubes (pour la neutralisation).	
Na^2CO^3	1.04 + 6.0 centimètres cubes.	
$Ca\,Cl^2$	30.4	32.5 — 7 = 25.5 centimètres cubes H Cl.
H Cl.	2.1	

Pour comparer les résultats, rapportons-les tous à HFl en grammes; nous obtenons pour 205 centimètres cubes de la solution :

Par titration à la soude caustique	0.1022
Poids analytique tiré de $Ca\,Cl^2$	0.1021
Titrage avec $Ca\,Fl^2$ d'après Ba	0.1016
— Bb	0.1005
— Bc	0.1020

Les différences de 1,5 pour 100, au maximum, sur la teneur en fluor, proviennent de l'accumulation des erreurs des différents titrages et du défaut de netteté absolue des virages; mais ce sont là des inconvénients que présentent aussi beaucoup d'autres méthodes analytiques, et qui étaient sans importance pour mes recherches (1).

Si on ne connaît pas d'avance la teneur de la solution en carbonate alcalin et en silicate, on fera bien de faire de la solution deux parts; on neutralise la première en présence de cochenille ou de tournesol, parce que les carbonates se titrent mal avec la phénolphtaléine; à la deuxième, on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique; on chauffe pour chasser tout l'acide carbonique; on ajoute de la phénolphtaléine et assez de soude caustique pour faire revenir la couleur rouge; enfin, on fait redisparaître celle-ci par une goutte d'acide chlorhydrique. De cette façon, on arrive à neutraliser convenablement une solution de fluorure de potassium, de silicate et de carbonate de potasse.

En possession de la méthode que je viens de décrire pour le titrage du fluor, il m'était facile d'entreprendre une série de recherches devant me servir à expérimenter un nouveau procédé de préparation du fluorure de sodium. On fondait dans un creuset de platine des mélanges en proportions variables de silice, de carbonate de potasse et de spath fluor, on lessivait le produit et on dosait la teneur en fluor. Le carbonate de potasse employé contenait 89,5 pour 100 de carbonate pur; le reste était constitué en très grande partie par de l'eau. Le spath fluor renfermait 98,2 pour 100 de fluorure de calcium; pour l'emploi, on le broyait très fin; on faisait de même pour la silice.

Je m'imaginai d'abord que la silice doit agir simplement en facilitant les contacts; c'est pour cela qu'au début je n'employais qu'une petite quantité de silice. Je me faisais de la réaction l'idée suivante : il se forme d'abord du silicate de potasse qui donne avec le spath fluor du fluorure de potassium et du silicate de chaux; celui-ci, en présence d'un excès de carbonate de potasse, régénère du silicate de potasse qui réagit de nouveau sur le spath, et le cours de ces réactions se continue jusqu'à ce que tout le fluorure de calcium soit décomposé. Les expériences suivantes m'ont montré que les choses ne se passent pas ainsi au moins quand on emploie un excès modéré de carbonate de potasse.

1) On a mélangé et pulvérisé 1.6 gramme de spath fluor (1 mol.),
0.3 — de silice (1/4 mol.),
4.2 grammes de carbonate de potasse (1.3 mol.).

et on a fondu le tout dans un creuset de platine. La masse commence par rougir fortement en émettant des fumées; puis elle se solidifie de nouveau et, dès lors, ne peut plus être fondue. Pour retirer le produit du creuset, on ajoute de l'eau et on chauffe; la matière se ramollit, puis finit par se dissoudre. Après 12 heures de repos, on filtre, on

(1) Voyez : *Sur le titrage du fluor*, par Tammann (*Zeitschrift für Chemie*, t. 24, p. 329).

étend la solution à 100 centimètres cubes et on en titre 25 centimètres cubes. Il faut pour l'analyse :

H Cl	48.3	centimètres (neutralisation).
Na^2CO^3	9.05	
Ca Cl^2	24.1	25.5 — 9.05 = 16.4 centimètres cubes.
H Cl	1.4	

Il en résulte que 32 pour 100 de CaFl^2 ont été décomposés. En répétant l'essai, on a trouvé 33 pour 100.

2) On a pris 1.6 gramme de spath fluor.
0.3 de silice.
5.5 de carbonate de potasse.

Après fusion complète, le mélange présentait certaines parties solides. Pour le reste, on observa les mêmes phénomènes que dans l'essai précédent. Après traitement par l'eau, on a titré le 1/4 de la solution. On a employé :

H Cl	64.8	centimètres cubes.
Na^2CO^3	9.0	
Ca Cl^2	27.8	30.0 — 9 = 21 centimètre cubes Ca Cl^2.
H Cl	2.2	

On avait donc décomposé 41 pour 100 Ca Fl^2 :

3) On a mélangé 0.8 gramme de spath fluor (1 mol.),
0.3 — de silice (1/2 mol.),
2.1 grammes de carbonate de potassium (1.4 mol.).

La matière a d'abord fondu, puis s'est solidifiée de nouveau ; on a chauffé à une température plus élevée et on a alors aperçu quelques perles fondues qui se prenaient sur les parties froides en masse blanche ; il se dégageait des fumées blanches à odeur suffocante. Le fluorure de potassium commença à distiller. Le produit fut très facile à épuiser par l'eau ; on a titré 1/4 de la solution et il a fallu :

H Cl	16.9	centimètres cubes (neutralisation).
Na^2CO^3	5.0	
Ca Cl^2	12.0	13.9 — 5.0 = 8.9 centimètres cubes Ca Cl^2.
H Cl	1.9	

ce qui correspond à 35 pour 100 de spath fluor décomposé. On en avait évidemment décomposé davantage ; mais une partie du fluorure de potassium avait été vaporisée :

4) Essai avec 0.8 gramme de spath fluor,
0.3 — de silice,
2.7 grammes de carbonate de potasse.

Le mélange fondait et donnait à haute température un peu de fumée. A l'analyse, on a employé :

H Cl	23.4	centimètres cubes (neutralisation).
Na^2CO^3	7.0	
Ca Cl^2	16.0	19.1 — 7 = 12.1 centimètres cubes,
H Cl	3.1	

correspondant à 47 pour 100 du CaFl^2 décomposé.

5) Essai avec 0.8 gramme de spath fluor,
0.3 — de silice,
2.3 grammes de carbonate de potasse.

On a opéré comme plus haut. L'analyse a exigé :

H Cl	21.6	centimètres cubes (neutralisation).
Na^2Co^3	7.5	
Ca Cl^2	18.4	20.2 — 7.5 = 12.7 centimètres cubes Ca Cl^2.
H Cl	1.8	

correspondant à 49,5 pour 100 de $CaFl^2$. On voit que dans cet essai, bien qu'on ait employé moins de carbonate de potasse que dans l'expérience n° 4, on a décomposé davantage de spath fluor. Cette anomalie s'explique par ce fait que les matières avaient été mélangées plus intimement.

6) 0.8 gramme de spath fluor,
0.45 — de silice,
2.7 grammes de carbonate de potasse,

ont été bien mélangés, puis fondus; on a titré 1/4 de la solution :

H Cl	25.6 centimètres cubes (neutralisation).	
Na^2CO^3	4.0	
$Ca Cl^2$	16.1	18.7 — 4.0 = 14.7 centimètres cubes $Ca Cl^2$.
H Cl	2.6	

57 pour 100 de spath fluor avaient été décomposés, c'est-à-dire davantage que dans les essais précédents. Cela était dû à la plus grande quantité de silice employée. Ce fait m'a amené à élever encore la proportion d'acide silicique.

7) 0.8 gramme de spath fluor (1 mol.),
0.6 — d'acide silicique (1 mol.),
2.7 grammes de carbonate de potasse (1.8 mol.)

ont été fondus, puis lessivés. 1/4 de la solution a exigé l'analyse :

H Cl	18.7 centimètres cubes.	
Na^2CO^3	2.0	
$Ca Cl^2$	19.2	20.0 — 2.0 = 18 centimètres cubes $Ca Cl^2$.
H Cl	0.8	

La décomposition du spath fluor s'élevait à 70,8 pour 100. Il ne me parut pas prudent d'élever encore la proportion de silice, parce que le produit de la fusion serait devenu trop difficile à disssoudre. Une plus grande quantité de carbonate de potasse devait, au contraire, faciliter l'épuisement de la matière. D'après cela, pour compléter la série de mes expériences, j'ai encore fait les deux essais suivants :

8) On a fondu dans la capsule de platine, comme d'habitude :
0.8 gramme de spath,
0.6 — d'acide silicique,
4.0 grammes de carbonate de potasse,

en ayant soin de bien mélanger. La réaction terminée, la masse paraissait très peu homogène; à côté de parties transparentes, il y en avait de complètement opaques. La même irrégularité se présenta quand on voulut dissoudre le produit dans l'eau; une partie resta insoluble. A l'analyse, il a fallu employer les quantités suivantes de solutions au 1/10e normales :

Na^2CO^3	8.9 centimètres cubes.	
$Ca Cl^2$	21.3	26.2 — 8.9 = 17.3 centimètres cubes.
H Cl	4.9	

Le calcul indique que 67 pour 100 du fluorure de calcium ont été décomposés. Dans une autre portion de la solution, on a titré le fluor par la méthode de Berzélius. Après élimination de l'acide silicique et dissolution du carbonate de chaux dans l'acide acétique, il est resté 0 gr. 1363 $CaFl^2$ correspondant à 68 pour 100.

9.) On a opéré, comme plus haut, avec les mêmes quantités de spath fluor, de silice et de carbonate de potasse. Cette fois le mélange fondu fut très homogène et, après refroidissement, put se dissoudre très facilement et très régulièrement. Dans le quart de la solution, on a titré le fluor. Il fallut pour la neutralisation 47 c. cubes 4 d'acide chlorhydrique, et pour le titrage :

Na^2CO^3	22.4 centimètres cubes.	
$Ca Cl^2$	31.6	43.5 — 22.4 = 21.1 centimètres cubes.
H Cl	11.9	

Dans ce cas, on avait décomposé 82,5 pour 100 de $CaFl^2$.

Si on compare les résultats des essais qui viennent d'être décrits, on voit que par l'emploi de quantités inférieures à deux molécules de carbonate de potasse pour une molécule de $CaFl^2$, il faut ajouter jusqu'à une molécule de silice pour obtenir de bons rendements. Il en résulte aussi qu'il ne suffit pas de prendre les proportions convenables des trois corps; il faut encore observer un mélange intime des matières, une durée appropriée de la fusion, et rester entre certaines limites de température. En outre, les rendements en fluorure de potassium que l'on obtient dans les essais avec la capsule de platine ne sont pas les meilleurs que l'on puisse obtenir; car les conditions citées plus haut ne peuvent y être remplies qu'en partie et très incomplètement. Des essais parallèles faits avec des proportions identiques de matières ont donné des différences s'élevant jusqu'à 15 pour 100 (voir les essais 3 et 5, 8 et 9). Il faut éviter des températures trop élevées; parce que dans ces conditions, du fluorure de potassium se volatilise, et on obtient à la fusion des produits qui ne se dissolvent pas facilement. D'ailleurs la réaction commence à s'opérer à une température relativement basse, au rouge sombre. La masse fond, puis se liquéfie complètement; la réaction terminée, elle paraît se solidifier de nouveau. Mais en fait, elle possède la consistance qu'offre la vaseline à la température ordinaire du laboratoire.

Le résidu du lessivage consiste en silicate et carbonate de chaux, en fluorure de calcium et en très petites quantités de sels de potasse qu'on ne peut éliminer complètement. Ce résidu peut trouver emploi dans l'industrie du verre, de sorte qne dans l'application du procédé, on n'obtient pas de déchet sans valeur.

Pour essayer l'action d'une solution de carbonate de soude sur du fluorure de potassium, on a traité une solution concentrée bouillante de 15 grammes de fluorure de potassium (préparé au moyen d'acide fluorhydrique et de carbonate de potasse) par une solution de 13 gr. 5 de carbonate de soude dans environ 20 grammes d'eau. Il s'est produit une vive effervescence, et de la liqueur il s'est précipité du fluorure de sodium grenu, se décantant facilement. On a filtré, lavé et séché. Le fluorure de sodium se présenta alors sous forme de poudre neigeuse; mais le rendement ne fut pas tel qu'on le désirait, parce que les eaux de lavage ne purent être traitées.

Envisageons maintenant le côté économique du nouveau procédé : pour préparer du fluorure de sodium, il faut employer du spath fluor, du sable finement pulvérisé, du carbonate de soude et de petites quantités de carbonate de potasse perdues dans le cours des opérations, enfin du charbon, pour la fusion du mélange et pour l'évaporation des lessives; la consommation de combustible ne serait, toutefois, pas très élevée, parce que, d'une part, la fusion s'opère à une température relativement basse; et que, d'autre part, les lessives se trouvent d'elles-mêmes très concentrées. D'un autre côté, on obtient du fluorure de sodium et, comme résidu, du silicate de chaux. Mais il faut bien considérer aussi que dans la préparation du verre au fluorure de sodium, on met en liberté une quantité de soude équivalente à ce fluorure et au carbonate de soude employé pour sa préparation; de plus, en raison de la possibilité de faire entrer dans le mélange pour verre des quantités notables de feldspath, on obtient une quantité de potasse dépassant largement la perte en carbonate potassique; enfin, le résidu, — silicate de chaux, — peut être employé pour la fabrication du cristal, et sa valeur correspond a moins à celle du sable employé; il ne reste donc comme produits ne pouvant être récupérés que le spath fluor et le charbon. Si on compare le prix de ces deux corps à celui de la cryolithe, on voit que, même avec de faibles rendements, le procédé sera encore lucratif, si, dans son application en grand, on ne rencontre pas d'obstacles impossibles à prévoir. La plus grande difficulté pourrait bien provenir du choix qu'il y aurait à faire d'une tôle de four non attaquable par le carbonate de potasse fondu et par le fluorure de potassium. Peut-être les briques basiques, que l'on rencontre maintenant dans le commerce et qui sont employées dans l'industrie du fer, constitueraient-elles un produit convenable?

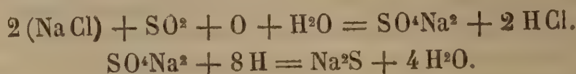
REVUE INDUSTRIELLE ET BREVETS DIVERS

Nouveau procédé de fabrication de la soude.

Brevet anglais de G.-E. Davis.

Un chlorure alcalin traité, à température convenable, par un mélange de gaz sulfureux, d'air et de vapeur d'eau, se transforme en sulfate et acide chlorhydrique. Dans l'appareil même où l'on produit cette réaction, on envoie sur le sulfate encore chaud du gaz d'eau. L'oxyde de carbone passe inaltéré, tandis que l'hydrogène réduit le sulfate en sulfure.

Les réactions principales seraient les suivantes :



$$2\,(NaCl) + SO^2 + O + H^2O = SO^4Na^2 + 2\,HCl.$$
$$SO^4Na^2 + 8\,H = Na^2S + 4\,H^2O.$$

Les gaz, au sortir de la réaction réductrice, sont recueillis dans un gazomètre. On les dirige dans une sorte de réchauffeur chauffé à blanc; à cette température, l'oxyde de carbone réduit la vapeur d'eau et il se produit du gaz carbonique et de l'hydrogène :



$$CO + H^2O = CO^2 + H^2.$$

En envoyant ce gaz carbonique en même temps que de la vapeur d'eau sur le sulfure de sodium, on transforme ce dernier en carbonate, tandis que l'hydrogène sulfuré déplacé sert à produire de nouveau gaz sulfureux.

Autre procédé de fabrication de la soude.

Brevet anglais de J.-B. Thompson.

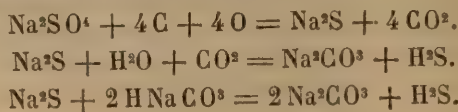
(*Zeitschrift für ang. Chem.*, 1888, p. 615.)

Le sulfate de soude, obtenu suivant la marche ordinaire du procédé Leblanc, est réduit sur la sôle d'un four à flamme par la moitié de son poids de charbon. La température nécessaire est d'environ 1,000°. La réduction est achevée lorsque les flammes de combustion de l'oxde de carbone cessent de se produire à la surface du mélange. On extrait celui-ci après refroidissement par l'eau et la solution de sulfure de sodium ainsi obtenue est traitée par le gaz carbonique dans un saturateur spécial. C'est un cylindre horizontal dans lequel se meuvent une série d'ailettes hélicoïdales qui enlèvent le liquide en couche mince et multiplient la surface de contact de telle façon que le déplacement du gaz sulfhydrique est très rapide.

L'hydrogène sulfuré qui se dégage est traité pour la régénération du soufre ou pour la production d'acide sulfurique.

On cesse d'envoyer du gaz carbonique dans le saturateur lorsqu'il commence à s'y déposer du bicarbonate de sodium. On porte maintenant la liqueur à l'ébullition, et le bicarbonate formé en se dissociant achève d'expulser le gaz sulfhydrique encore contenu dans la liqueur.

Les réactions sur lesquelles s'appuie le procédé sont :



$$Na^2SO^4 + 4\,C + 4\,O = Na^2S + 4\,CO^2.$$
$$Na^2S + H^2O + CO^2 = Na^2CO^3 + H^2S.$$
$$Na^2S + 2\,HNaCO^3 = 2\,Na^2CO^3 + H^2S.$$

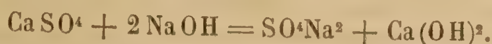
La soude à la créosote.

Par W.-W. Staveley.

(*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1888, et *Chemiker Zeit.*, 1889, p. 96 et notre numéro de mars, p. 366.)

Plusieurs auteurs ont étudié, au point de vue d'une application industrielle, la réaction de la chaux éteinte sur les solutions de sulfate de sodium. Malheureusement, cette réaction est incomplète en raison de la réaction inverse qui se produit simultanément, de telle sorte qu'il s'établit bientôt un équilibre; d'après Lunge, dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire dans les solutions assez étendues, contenant par exemple 180 parties d'eau pour 1 partie de sulfate, la chaux, employée en excès, ne décompose que 28.8 pour 100 du sulfate de sodium.

L'analogie permettait d'espérer que, par l'intervention d'un composé qui pût s'unir à la soude caustique au fur et à mesure de sa formation, on arriverait à compléter la réaction en annihilant, ou tout au moins réduisant à de faibles proportions, la réaction inverse :



$$CaSO^4 + 2\,NaOH = SO^4Na^2 + Ca(OH)^2.$$

Le composé auxiliaire devait, de plus, ne former, avec les alcalis, qu'une combinaison peu stable afin de pouvoir ultérieurement être séparé et remplacé par l'acide carbonique. L'auteur a appliqué, à cet effet, les phénols à points d'ébullition élevés du goudron de houille, produits connus sous les noms de *phénols lourds*, *crésols*, *créosote du goudron de houille*, *acides crésotiques*, etc.

Le sulfate de sodium peut être ainsi transformé presque en totalité en crésylates de sodium, tandis que l'acide sulfurique se sépare à l'état de sulfate de calcium. La solution des crésylates, traitée par le gaz carbonique, fournit du carbonate de sodium, tandis que les divers phénols mis en liberté, se rassemblent à la surface en couche huileuse et servent à de nouvelles opérations.

Ce procédé a été essayé en grand dans les conditions suivantes :

Pour obtenir 1 tonne (1016 kilogrammes) de carbonate de sodium pur, on éteint 11 cwts (1) de chaux récemment cuite et on en fait un lait avec 400 à 450 gallons (2) d'eau. On ajoute 430 gallons, soit environ 2 tonnes de crésols distillés. On obtient les meilleurs résultats avec les fractions passant entre 190 et 250°; mais on peut employer les phénols lourds bruts, en ayant soin d'augmenter la dose en proportion inverse de la quantité des phénols réels contenus.

La solution de crésolates de chaux ainsi obtenue, et qui occupe de 830 à 880 gallons, est envoyée en mince filet dans une dissolution tiède de sulfate de sodium, préparée avec 29 3/4 cwts de sulfate à 95 pour 100 dissous dans une quantité d'eau telle que la liqueur occupe de 850 à 900 gallons. Cette liqueur est contenue dans une grande chaudière munie d'un agitateur. On coule la solution de crésolates dans l'espace de 1 heure et demie à 2 heures, en agitant continuellement, et on laisse l'agitateur en mouvement encore pendant une heure en maintenant la température à 30-40° centigrades.

Dans les essais de laboratoire, Gaskell, Descors et Ce, ont obtenu, en moyenne, une décomposition de 96 pour 100 du sulfate.

Admettons que la décomposition porte sur 95 pour 100 de ce sel; on a une masse de 1680 à 1780 gallons contenant, à l'état de crésolates alcalins, une quantité de soude correspondant à 20 cwts de carbonate de sodium, 430 gallons de crésols, 25 cwts de sulfate de calcium $CaSO^4$, soit 32 1/2 cwts de gypse $CaSO^4 + 2\,H^2O$ et 1.4 cwts de sulfate de sodium non décomposé.

---

(1) 1 cwt = 50 kilogr. 8.
(2) 1 gallon = 4 lit. 54.

Lorsque le dépôt de gypse est effectué, on peut décanter de 70 à 75 pour 100 de la solution de crésolates de soude; on extrait le reste par filtrage au vide ou bien par le filtre-presse, on lave sur filtre avec 600 à 700 gallons d'eau et l'on emploie ces eaux de lavage pour dissoudre le sulfate de sodium d'une opération suivante.

On carbonate la solution de crésolates dans un grand cylindre au moyen des gaz du four à chaux. Après quelques heures de repos, les crésols déplacés sont réunis en couche huileuse à la surface de la solution de carbonate de sodium. On les emploie à de nouvelles opérations.

La solution de carbonate contient en dissolution et en suspension environ 1 pour 100 des phénols. On l'évapore à siccité et l'on calcine suivant les procédés habituels.

Le produit obtenu a l'apparence d'une soude calcinée raffinée.

En opérant ainsi, les crésols (ou phénols) contenus sont perdus. On peut éviter cette perte en ajoutant aux liqueurs à évaporer un peu de soude caustique et on les retrouve ainsi, en grande partie, dans les eaux mères. Celles-ci contiennent du carbonate, du sulfate, chlorure, phénolates de sodium et autres impuretés; on les réunit à une opération suivante, et, au besoin, on les traite à part.

Un excès de chaux est nuisible en ce qu'il rend le dépôt et la filtration plus pénibles.

Au lieu de concentrer la solution de carbonate, on peut la carbonater à fond pour provoquer le dépôt de bicarbonate, soit en présence de sulfate de sodium à saturation à 34° centigrades, le bicarbonate se sépare alors sous forme de poudre cristalline, soit sans addition; mais alors le bicarbonate est mélangé de sesquicarbonate, plus difficile à travailler que le bicarbonate.

Des liquides mères il se sépare encore une petite quantité de crésols que l'on recueille; on concentre ces liqueurs et on les emploie pour une nouvelle carbonatation, ou bien on les traite par la chaux et le crésol.

L'auteur estime, dans l'établissement du prix de revient, que la perte en crésols est d'environ 20 gallons par tonne de carbonate produit, mais il pense que cette perte pourrait être réduite de plus de moitié.

Dans l'état actuel, la soude ainsi produite ne coûterait que 5 à 10 pour 100 de plus que par la transformation suivant la méthode de Leblanc, et, si la perte de crésols pouvait être réduite, le nouveau procédé de fabrication de la soude prendrait un réel intérêt.

Brevet D n° 3472.

Inscrit le 14 janvier 1888. — Exposé le 20 décembre 1888.

Perfectionnements dans la préparation du chlore, de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque.

Par Aktiengesellschaft : Deutsche Solvay Werke, à Bernburg.

Objets du brevet :

Perfectionnements dans la préparation de l'acide chlorhydrique, du chlore et de l'ammoniaque, suivant le brevet P. R., n° 40685 (1) consistant à :

1° Volatiliser le chlorure d'ammonium par la chaleur :

a) En présence d'une substance comme le chlorure de zinc, qui fond à la température atteinte, mais sans se volatiliser.

b) Sous pression réduite.

c) Ou bien dans un courant de gaz indifférent ou de vapeur n'ayant aucune action chimique sur le chlorure d'ammonium.

---

(1) *Moniteur scientifique.*

2° Continuer le courant de gaz inerte ou l'aspiration donnant un vide partiel, non seulement jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit enlevée, mais aussi pour entraîner l'acide chlorhydrique formé par la réaction, de manière que le chlore résultant de l'oxydation ultérieure de ces gaz soit aussi exempt que possible de gaz chlorhydrique.

3° A traiter les gaz oxydés par l'air par l'un des oxydes spécifiés dans notre brevet principal, pour dégager ensuite du chlorure métallique formé un gaz chlore exempt d'acide chlorhydrique.

4° Pour obtenir un gaz chlore aussi pur que possible, traiter d'abord un des oxydes ou un mélange des oxydes métalliques spécifiés dans le brevet principal (P. R. 40685), par les gaz plus ou moins oxydés provenant d'une opération intérieure, ensuite par le chlorhydrate d'ammoniaque, et enfin par l'air.

5° Pour rendre le procédé continu :

a) Scinder les deux phases du procédé, de manière que chacune d'elles se passe dans un appareil spécial, que l'on maintient toujours à la température la plus convenable pour la réaction qui s'y accomplit. Les matières premières passent d'un appareil à l'autre, soit par petites fractions, soit d'une manière continue.

b) et *c*) Emploi d'appareils et de dispositifs dont la description ne serait pas compréhensible sans figures et pour lesquels nous renvoyons aux sources.

Brevet M n° 5915.

Inscrit le 12 juillet 1888. — Exposé le 7 janvier 1889.

Préparation de monocarbonate de calcium par l'intermédiaire d'un hydrate de carbonate basique ou sous-carbonate de calcium.

Par MUHLENBRUCH, à Berlin.

Objet du brevet :

Préparation de monocarbonate de calcium consistant à mélanger de la chaux caustique avec du carbonate de chaux, tous deux en poudre fine; à traiter le mélange par l'eau, de manière à obtenir un carbonate de chaux basique hydraté ($Ca^2(OH)^2.CO^3$) que l'on expose à l'action de l'acide carbonique.

Description :

Pour 4.5 parties de carbonate, on emploie 6 parties de chaux vive, on pulvérise bien le tout, on éteint et on laisse la masse exposée à l'action du gaz carbonique. On obtient une craie bien homogène.

Brevet S n° 3920.

Inscrit le 17 août 1887. — Exposé le 24 décembre 1888.

Perfectionnement dans l'électrolyse des chlorures, bromures ou iodures alcalins.

W. SPILKER et C. LOWE, à Berlin.

Objet du brevet :

Dans l'électrolyse des solutions aqueuses des chlorures, bromures ou iodures alcalins :

1° Emploi des hydrates d'oxydes de magnésium, calcium, baryum ou strontium, ou des carbonates ou bicarbonates de ces terres, tous composés peu conducteurs que l'on dispose, dans une auge séparée de la cathode par un diaphragme, en contact avec l'anode qui plonge dans la solution du sel haloïde alcalin, de manière à dépolariser le chlore, le brome ou l'iode formé en les transformant en solution d'hypochlorites, de chlorites, de chlorates, bromates ou iodates.

2° Emploi de combinaisons basiques haloïdes des terres énumérées dans le § 1, spécialement de l'oxychlorure de calcium dans le même but.

3° Préparation simultanée de soude ou de potasse caustique et des chlorates, hypochlorites, chlorites de ces alcalis, en chargeant l'auge de la cathode avec une solution étendue de chlorure de sodium ou de potassium, et l'auge de l'anode avec une solution d'un même sel, plus concentrée, et additionnées soit de l'une des terres alcalines, carbonates ou bicarbonates, du § 1, soit d'une des combinaisons basiques haloïdes de ces terres, suivant le § 2.

4° Dispositif permettant de rendre l'opération continue, au moyen d'une circulation du liquide de l'anode qui se recharge dans un récipient particulier de l'oxyde, du carbonate, bicarbonate ou oxychlorure, complètement ou partiellement neutralisé par les produits de l'électrolyse, — et d'une circulation analogue du liquide baignant la cathode, qu'on enlève sans remplacer au fur et à mesure le chlorure décomposé, de manière à obtenir des lessives d'alcalis caustiques aussi pures que possible.

Brevet H n° 7789.

Séparation du cuivre par l'électrolyse de combinaisons d'oxydule cuivreux.

Inscrit le 1er mars 1888. — Exposé le 20 décembre 1888.

Par le docteur C. Hoepfner, à Berlin.

Objets du brevet :

1° Pour la préparation ou la purification électrolytique du cuivre, emploi comme électrolyte, des chlorure, bromure ou iodure cuivreux dissous dans un sel ou un acide halogéné, comme anode, de substances électrolytiquement solubles ou insolubles.

2° Réduction, au cours de l'électrolyse, en chlorure cuivrique ou ferrique qui se forme au contact de l'anode, soit dans la cellule même, soit en dehors du bain :

a) Au moyen de cuivre métallique, de sulfure de cuivre, de métaux lourds, fer, plomb, zinc, etc., ou de leurs sulfures.

b) Au moyen de minerais ou de produits métallurgiques contenant une ou plusieurs des substances énumérées en *a*).

c) Au moyen de gaz ou de liquides réducteurs, tels que le gaz sulfureux, les sulfites, les solutions de chlorure d'étain, etc.

Description :

Une dissolution, obtenue par un procédé quelconque de chlorure cuivreux dans l'eau salée et soumise à l'électrolyse dans un appareil ordinaire pourvu ou non d'une membrane ou d'une cloison poreuse entre les deux électrodes. La cathode est formée de cuivre et l'anode de charbon de cornue.

Il se dépose sur la cathode 2 gr. 36 de cuivre par chaque ampère et par heure; dans la cellule positive, il se forme du chlorure cuivrique.

On réduit ce sel pour le ramener à l'état de chlorure cuivreux, soit dans la cellule même, soit en dehors, dans un vaisseau approprié, avec des réducteurs gazeux liquides ou solides. Parmi ces réducteurs, les plus favorables sont les minerais sulfurés, tels que Cu^2S, PbS, SnS, Ag^2S, FeS, qui agissent suivant la formule :



$$2\,(RS) + 2\,CuCl^2 = 2\,S + Cu^2Cl^2 + RCl^2,$$

réduisant ainsi le chlorure cuivrique tout en se dissolvant eux-mêmes. Le liquide peut servir pendant lougtemps; il importe peu qu'il contienne, à côté du chlorure cuivreux, du chlorure ferreux, par exemple; celui ci s'oxyde de la même manière et cette oxydation engendre une force électromotrice qui rend le procédé extrêmement économique.

Brevet F n° 3464.

Inscrit le 3 décembre 1887. — Exposé le 14 janvier 1889.

Procédé pour obtenir des dépôts galvaniques de zinc, d'étain, de cuivre et de nickel.

Par R. FALK, à Berlin.

Objets du brevet :

1° Procédé pour obtenir des dépôts galvaniques adhérents et homogènes de zinc, étain, zinc et étain, nickel, cuivre, caractérisé par l'addition au bain métallique exempt d'alcali, d'un sel basique d'aluminium, de sorte que les dépôts obtenus contiennent de l'aluminium.

2° Préparation d'un bain métallique répondant aux conditions ci-dessus.

3° Emploi d'une anode formée du métal dont on provoque le dépôt galvanique.

Description :

Pour obtenir un dépôt aluminifère de zinc, avec ou sans mélange d'étain, on emploie des bains préparés de la manière suivante :

1° On fait dissoudre jusqu'à refus, dans une solution chaude de chlorure d'aluminium, du zinc métallique. On peut ajouter ensuite du chlorure de zinc en nature, et si l'on veut déposer en même temps de l'étain, on met, par kilogramme de chlorure d'aluminium, environ 50 grammes de sel d'étain. On maintient la liqueur bouillante pendant une demi-heure, puis on conserve peur l'emploi.

2° On peut saturer la solution de chlorure d'aluminium avec de l'étain métallique, puis ajouter, par kilogramme de chlorure d'aluminium, 1 kilogramme de chlorure de zinc. On fait bouillir le tout pendant une demi-heure.

3° On sature de même avec du magnésium ou de l'aluminium métallique et l'on ajoute eusuite, par kilogramme de chlorure d'aluminium, 1 kilogramme de chlorure de zinc, et, après dissolution, 50 grammes de sel d'étain.

Pour l'électrolyse avec les bains ci-dessus, on emploie avec avantage une anode de zinc ou d'un alliage de 1 partie de zinc pour 2 parties d'étain.

4° Dans le but d'obtenir des dépôts de zinc aluminifères, on peut aussi se servir de bains de sulfate d'alumine dans lesquels on fait dissoudre à saturation du magnésium et que l'on charge ensuite avec 1 kilogramme de chlorure de zinc, et, éventuellement, 50 grammes de chlorure d'étain par kilogramme de chlorure d'aluminium.

Avec ces bains, on obtient sur les objets en fonte, en fer ou en tôle, des enduits métalliques de l'épaisseur que l'on voudra, qui protègent efficacement ces objets contre la rouille.

On peut obtenir de même des dépôts galvaniques de cuivre, d'étain ou de nickel aluminifères, en employant comme électrolyte la solution de chlorure d'aluminium saturée d'aluminium ou de magnésium métallique ou la solution de sulfate d'aluminium saturée de magnésium, et constituant l'anode par des plaques du métal que l'on veut déposer, cuivre, étain ou nickel.

Brevet F n° 3707.

Inscrit le 28 juin 1888. — Exposé le 3 janvier 1889.

Préparation des métaux des terres alcalines par l'électrolyse.

Par A. FELDMANN, à Linden, près Hanovre.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer les métaux des terres et des terres alcalines par l'électrolyse d'un mélange fondu, composé d'un sel haloïde ou d'un oxyde du métal à déposer et d'un sel haloïde ou d'un oxyde d'un métal plus électropositif que lui.

Description :

Pour obtenir le magnésium, par exemple, on composera un bain avec :

Chlorure double de magnésium et de potassium;
Oxyde de sodium on de potassium.

Pour l'aluminium, on prendra :

Chlorure double d'aluminium et de sodium;
Oxyde de potassium.

Inversement, on peut partir de l'oxyde du métal que l'on veut déposer en suspension ou dissolution dans un véhicule de sels haloïdes appropriés; on prendra, par exemple, pour le magnésium :

Oxyde de magnésium;
Fluorure de calcium;
Chlorure de sodium,

et, pour l'aluminium, on introduira l'alumine dans un bain fondu de :

Fluorure de calcium;
Chlorure de calcium.

Brevet M n° 6010.

Inscrit le 31 août 1888. — Exposé le 17 janvier 1889.

Procédé pour revivifier l'étain des débris de fer étamé.

Par JOHN MUÏR, à Meim-House, à Beith (Angleterre).

Objet du brevet :

Le procédé est caractérisé par l'ensemble des opérations suivantes :

a) Les objets à traiter sont enfermés dans des caisses à claire-voie que l'on fait monter et descendre dans une succession de bains acides, dont les premiers sont déjà épuisés en grande partie par des opérations précédentes, dont les derniers sont formés avec l'acide neuf. Dans cette partie du traitement, l'adhérence de l'étain avec le fer se trouve détruite par la dissolution d'une couche superficielle de ce dernier métal.

b) Précipitation de l'arsenic contenu dans l'acide chlorhydrique employé au moyen d'un bain épuisé contenant du chlorure d'étain; il se prépare un arsenite staneux, et l'étain que l'on obtient ensuite est pur et malléable.

c) Séparation du plomb contenu dans les bains épuisés par neutralisation à l'aide d'un lait de chaux; le plomb se précipite à un moment donné, et l'étain en dissolution en est exempt.

d) Précipitation des oxydes d'étain et de fer par de nouvelles additions fractionnées de lait de chaux dans le liquide séparé par filtration du précipité plombique.

Brevet F n° 3846.

Inscrit le 22 octobre 1888. — Exposé le 21 janvier 1889.

Perfectionnement dans la préparation du bronze de silicium.

Par W. FELD et docteur G. VON KNORRE, à Charlottenburg.

Addition à la demande de brevet C n° 6207 (1).

Objet du brevet :

Modifications à la marche indiquée dans notre brevet principal, consistant :

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, février 1889, p. 170.

1° A remplacer le chlorure de cuivre ou le sel marin employés comme agents de chloruration :

a) Par des quantités équivalentes de chlorures de potassium, de calcium, de magnésium ou d'autres analogues.
b) Par le spath fluor, le fluor remplaçant le chlore dans les réactions.

2° A remplacer le charbon, qui entre dans la composition des charges, par du goudron ou d'autres substances analogues, de manière à pouvoir travailler indifféremment dans le four à fusion ou dans le four à flamme.

Description :

I. — Aux mélanges indiqués dans notre brevet principal, on substituera les suivants :

Cuivre	150	parties.
Ou oxyde de cuivre noir	190	—
Terre siliceuse	33	—
Chlorure cuivrique	30	—
Cuivre	150	—
Ou oxyde noir	190	—
Terre siliceuse	50	—
Sel marin	30	—

et on en formera, en malaxant avec du goudron, une masse plastique que l'on façonne en fragments de la grosseur du poing. Ceux-ci sont disposés dans un creuset ou dans un four à fusion, et, pour empêcher qu'ils ne s'affaissent par la chaleur, on remplit les intervalles et la partie supérieure du creuset ou du fourneau avec du poussier de charbon. On chauffe au rouge sombre jusqu'à parfaite carbonisation du goudron.

Les agglomérés sont maintenant durs et contiennent une quantité de charbon finement divisé suffisante pour la réduction.

On les dispose dans un four à fusion muni d'une soufflerie. Pour éviter ou réduire, autant que possible, l'influence défavorable du soufre, on ne se sert pas de charbon de terre, mais de charbon de bois; de plus, on noie les agglomérés dans une couche scorifiante de quartz et de chaux. La scorie protège le cuivre silicié contre l'oxydation.

La teneur en soufre du goudron de houille employé à agglomérer peut atteindre 0,8 pour 100 sans nuire à la qualité du produit.

Le résultat est le même lorsque, au lieu du chlorure de sodium, on emploie une quantité équivalente d'un autre chlorure, tels que chlorures de potassium, de magnésium, de calcium, etc.

II. — Le spath fluor peut également remplacer le sel marin dans la préparation du bronze de silicium. On prendra, par exemple :

Cuivre	75	parties.
Ou oxyde noir	95	—
Silice	30	—
Spath fluor	30	—
Goudron	Q.S.	

En opérant d'ailleurs suivant les indications du § 1, on obtient du cuivre contenant 7 pour 100 environ de silicium.

Brevet F n° 3663.

Inscrit le 22 mai 1888. — Exposé le 13 décembre 1888.

Procédé pour la préparation d'une poudre noire spécialement propre à l'absorption de la nitroglycérine.

Par A.-S. Fitch, à New-York.

Objet du brevet :

Poudre à tirer noire, propre par son état d'aggrégation à absorber de grandes quantités de nitroglycérine, obtenue en mélangeant les éléments de la poudre avec de l'empois d'amidon, et granulant la masse après dessiccation.

Description :

L'amidon délayé en pâte ou en gelée avec de l'eau est traité par une grande quantité d'eau bouillante.

Dans l'empois ainsi obtenu, on mélange intimement les constituants de la poudre à tirer ordinaire, charbon finement moulu, soufre et un nitrate, par exemple, nitrate de sodium, de potassium ou d'ammonium. Il résulte de cette façon d'opérer une sécurité absolue dans la préparation de cette poudre, puisque le mélange des parties constituantes est fait en présence d'une quantité importante d'eau. Lorsque la pâte est bien homogène, on l'étend en feuilles minces et, après dessiccation, on granule suivant les procédés habituels.

Brevet B n° 8734.

Inscrit le 2 juillet 1888. — Exposé le 17 janvier 1889.

Préparation de musc artificiel.

Par le docteur Cl. Baur, à Gispersleben.

Objet du brevet :

Préparation de musc artificiel obtenu en traitant le toluène par le chlorure de butyle, en présence du chlorure d'aluminium, reprenant le produit par l'eau, distillant au sein d'un courant de vapeur d'eau, rectifiant et traitant les fractions qui passent entre 170 et 200° par de l'acide nitrique fumant et de l'acide sulfurique. Le produit de cette réaction est cristallisé dans l'alcool et additionné d'un peu d'ammoniaque ou de carbonate d'ammoniaque.

Description :

On fait bouillir, au réfrigérant ascendant, un mélange de toluène avec un éther butylique halogéné, chlorure, bromure ou iodure, en ajoutant par petites portions du chlorure ou du bromure d'aluminium.

Le produit de la réaction est traité par l'eau et distillé avec les vapeurs de ce liquide.

On fractionne les hydrocarbures et on recueille à part les produits qui passent entre 170 et 200°.

Ceux-ci sont traités par l'acide nitrique fumant et par l'acide sulfurique fumant. Le produit lavé à l'eau est recristallisé dans l'alcool. Il se présente alors sous la forme de cristaux blancs jaunâtres ayant une forte odeur de musc. Dissout dans l'alcool et additionné d'une trace d'ammoniaque ou de carbonate d'ammoniaque, il fournit des solutions ressemblant beaucoup aux teintures de musc.

Brevet D n° 3578.

Inscrit le 2 octobre 1888. — Exposé le 17 décembre 1888.

Procédé de purification de la naphtaline brute.

Par le docteur Dehnst, à Cologne-Nippes.

Objet du brevet :

Purification de la naphtaline brute en chauffant celle-ci à 170-175° avec 1/2 à 2 pour 100 de soufre, et distillant ensuite rapidement.

Description :

J'ai observé que les impuretés de la naphtaline, qui forment à peine quelques pour cent du produit brut, mais qui exercent une influence fâcheuse sur les transformations que l'on veut faire subir à la naphtaline, la préparation de ses dérivés, naphtols, naphtylamine, etc., que ces impuretés se transforment à une température voisine de celle de l'ébullition de la naphtaline en produits à point d'ébullition très élevés sous l'influence d'une petite quantité de soufre. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré; et, en distillant ensuite, on recueille de la paraffine très pure. Suivant le degré d'impureté de la matière première, on emploie de 1/2 à 2 pour 100 de soufre.

Exemple. Dans une cornue à distillation, on fond 1,000 kilogrammes de naphtaline brute. Vers 120-125°, ou ajoute 5 kilogrammes de soufre en canons ou de fleur de soufre. Le métalloïde se dissout et, vers 170°, de l'hydrogène sulfuré commence à se dégager. On pousse le feu de manière à obtenir une distillation rapide, et l'on recueille tout le produit jusqu'au moment où il commence à se colorer en jaune. Ceci n'a lieu que pour les derniers 5 pour 100. On recueille ces résidus pour les ajouter à des opérations subséquentes. En distillant encore une fois la naphtaline sur 1/2 à 1 pour 100 d'hydrate de sodium, on l'obtient blanche comme neige et excellente pour tous les usages industriels, notamment pour la préparation des naphtols et des naphtalines.

COULEURS D'ANILINE.

Brevet D n° 3459.

Inscrit le 9 juin 1888. — Exposé le 17 décembre 1888.

Procédé pour séparer les thioparatoluidines formées par l'action du soufre à haute température sur la paratoluidine, et préparation d'un dérivé sulfoconjugué de la thioparatoluidine peu soluble dans l'alcool.

Par Dahl et Ce, à Barmen.

Objets du brevet :

1° Séparation d'une thioparatoluidine difficilement soluble dans l'alcool en extrayant par l'alcool fort le produit obtenu par fusion de 2 parties de paratoluidine avec 1.2 partie de soufre à 190-250°.

2° Préparation d'un sulfodérivé de la thioparatoluidine peu soluble dans l'alcool, obtenue suivant le § 1, par l'action de l'acide sulfurique fumant à 20-30 pour 100 d'anhydride, à une température inférieure à 80°.

Description :

Voici les meilleures conditions opératoires : un mélange de :

Paratoluidine.	200 kilogrammes.
Soufre en canons. . .	120 kilogrammes.

est chauffé pendant 24 heures à 190°, puis encore pendant 12 heures à 250°. Au bout de ce temps, il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré. Le produit se compose d'une partie assez aisément soluble dans l'alcool qui en représente le tiers environ et de deux tiers de thioparatoluidine peu soluble. On isole cette dernière, en reprenant le produit de la sulfuration, finement moulu, par l'alcool fort, bouillant au réfrigérent ascendant. La séparation ne réussit pas par dissolution fractionnée avec des acides minéraux. La partie non dissoute est en poudre jaunâtre claire, soluble avec une couleur orangée dans l'acide chlorhydrique concentré. L'eau le sépare de cette dissolution en flocons jaunes clairs, fondant à environ 236°. Il n'est pas besoin de plus ample purification.

La sulfoconjugaison n'offre aucune particularité.

Les matières colorantes dérivées de cette thioparatoluidine purifiée sont beaucoup plus vives que celles que l'on prépare avec le produit brut.

Brevet B n° 9003.

Inscrit le 19 octobre 1888. — Exposé le 26 novembre 1888.

Perfectionnement dans la préparation de dérivés sulfuriques bleus ou verts du bleu d'alizarine (1).

Addition à la demande de brevet B n° 8868.

Par Badische anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen.

Objet du brevet :

1° Procédé pour préparer le *vert d'alizarine sulfonique* consistant à chauffer avec de l'acide sulfurique fumant faible — contenant de 8 à 10 pour 100 d'anhydride — jusqu'à solubilisation à l'eau, le *vert d'alizarine* préparé suivant le § 6 de notre brevet principal, soit en nature, soit non isolé et en solution sulfurique telle qu'on l'obtient en traitant le bleu d'alizarine successivement par l'anhydride sulfurique, puis par l'acide sulfurique concentré, ou bien encore telle qu'elle provient du chauffage en liqueur sulfurique concentrée du « *bleu vert* » d'alizarine.

2° Procédé pour préparer l'*indigo d'alizarine* consistant à chauffer le *vert d'alizarine* obtenu comme il est dit au § 1, avec de l'acide sulfurique concentré, à une température de 200-210°, jusqu'à ce que la couleur ait passé au bleu indigo pur.

3° Procédé pour préparer l'*indigo d'alizarine* en traitant le *vert d'alizarine sulfonique* du § 1 ci-dessus, de la même manière que le *vert d'alizarine*, c'est-à-dire en suivant la marche indiquée au § 2.

4° Transformation du *vert d'alizarine sulfonique* et de l'*indigo d'alizarine* des §§ 1 et 2, en combinaisons sulfitiques, solubles à l'eau, par le procédé connu de fabrication de ces sortes de combinaisons (2) au moyen des bisulfites de sodium, de potassium ou d'ammonium.

Description :

Se reporter au brevet principal pour les détails de préparation (3).

Le *vert d'alizarine sulfonique* est en petites aiguilles à éclat métallique, qui se dissolvent en un brillant vert bleu dans l'eau. Cette nuance vire au rouge sous l'action des acides minéraux, au bleu avec les carbonates alcalins et au vert ave les alcalis caustiques.

Ce dérivé ressemble au *bleu vert* décrit dans le brevet principal; il s'en distingue toutefois par :

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, février 1889, p. 180 et 189.
(2) D. R. P. n° 17695.
(3) *Moniteur scientifique*, février 1889, p. 180 et 189.

1° Sa plus grande solubilité dans l'eau.

2° La belle couleur brune de sa solution dans l'acide sulfurique monohydraté (la solution du bleu vert dans le même véhicule est violette).

3° La couleur vert d'herbe de sa solution dans l'acide fumant à 23 pour 100 d'anhydride (dans les mêmes conditions, le bleu vert d'alizarine donne des solutions vertes bleutées).

L'*indigo d'alizarine* est en poudre violette, à éclat métallique, insoluble dans l'eau bouillante, soluble en bleu dans les lessives alcalines carbonatées ou caustiques étendues, précipitant par un excès de ces réactifs.

Les solutions sulfuriques sont bleu indigo.

L'indigo d'alizarine teint la laine chromée en nuances analogues à celles de l'indigo.

Les dérivés bisulfitiques de ces nouvelles matières colorantes offrent de l'intérêt pour l'impression.

Brevet G n° 5090.

Inscrit le 1er novembre 1888. — Exposé le 20 décembre 1888.

Préparation de colorants tétrazoïques dérivés de l'éther éthylénique du para-amidophénol.

Par GESELLSCHAFT FUR CHEMISCHE INDUSTRIE, à Bâle.

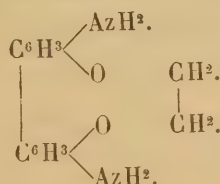
Objets du brevet :

Matières colorantes obtenues en combinant 1 molécule du tétrazodérivé du paradiamidoparadiphénoléthylène éther avec :

a) 2 molécules d'acide salicylique.
b) 2 molécules d'acide naphtionique;
— d'acide β-naphtylaminemonosulfonique de Brœnner;
— d'acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique.
c) 2 molécules d'acide naphtolmonosulfonique de Schæffer;
— d'acide β-naphtol-δ-monosulfonique;
— d'acide β-naphtoldisulfonique R.

Description :

Rien de nouveau à relever dans la préparation de ces couleurs tétrazoïques dérivées de l'éther amidé :



La combinaison de son diazodérivé avec l'acide salicylique donne un pigment qui teint le coton non mordancé, sur bain monté au sel marin, en nuances jaunes soufre.

Les autres combinaisons donnent des matières colorantes de propriétés et de nuances analogues.

Brevet G n° 5006.

Inscrit le 10 septembre 1888. — Exposé le 20 décembre 1888.

Matières colorantes bleues préparées avec l'α-azonaphtaline-méta amidophénol et ses dérivés alkylés.

Par GESELLSCHAFT FUR CHEMISCHE INDUSTRIE, à Bâle.

Objet du brevet :

On obtient des couleurs bleues en réduisant les composés azoïques formés par l'union l'α-diazonaphtaline avec le diméthyle (ou le diéthyle) métaamidophénol, et en oxydant les liqueurs résultantes qui contiennent de l'α-naphtylamine et de l'amidodiméthyle (ou diéthyle) métaamidophénol, au moyen des agents d'oxydation suivants : ferricyanure de potassium, chlorure de chaux, perchlorure de fer, permanganate de potassium, peroxyde de plomb ou bichromate de potassium.

Description :

Réduction : on dissout 20 kilogrammes d'α-azonaphtalinediéthylemétaamidophénol dans 60 à 80 kilogrammes d'acide acétique fort ; on ajoute 10 kilogrammes d'acide chlorhydrique et, par petites portions, en refroidissant de temps à autre, de la poudre de zinc jusqu'à décoloration. Il faut en moyenne de 12 à 14 kilogrammes de poudre de zinc. On ajoute 80 litres d'eau et 20 kilogrammes d'acide chlorhydrique, et l'on porte pendant une heure ou deux à 100° centigrades, on filtre.

Oxydation : on étend la liqueur à 400 litres, et on y fait arriver en mince filet une solution étendue de 10 à 12 kilogrammes de bichromate de potassium, jusqu'à ce qu'une portion de liquide filtré, additionnée de quelques gouttes de réactif oxydant et portée ensuite à l'ébullition, ne donne plus de nouveau précipité de matière colorante bleue.

On fait bouillir la liqueur, on ajoute du sel marin, on filtre à chaud, exprime et sèche.

La couleur s'offre sous la forme d'une poudre à éclat métallique que l'on purifie par redissolution et précipitation au sel.

Brevet B n° 8570.

Inscrit le 1er mai 1888. — Exposé le 20 décembre 1888.

Couleurs jaunes et brunes obtenues en faisant agir les combinaisons diazoïques sur l'extrait de bois jaune.

Par CH. BEDFORD, à Leeds (Angleterre).

Objet du brevet :

1° Matières colorantes obtenues en traitant un extrait aqueux de bois jaune par une solution de chlorure, sulfate, nitrate ou sulfonate (*sic*) de diazobenzol, diazotoluène, diazoxylène, diazonaphtaline, isolément ou mélangés, avec le concours d'un alcali.

2° Obtention des matières colorantes du § 1 directement sur la fibre en passant alternativement celle-ci dans un bain monté avec un des diazodérivés ci-dessus et dans un bain de bois jaune.

Description :

Rien de nouveau. Le bois employé est le bois jaune provenant de la Jamaïque.

Brevet A n° 2001.

Inscrit le 25 septembre 1888. — Exposé le 3 décembre 1888.

Perfectionnements dans la préparation des couleurs bleues dérivées d'un nouvel acide naphtoldisulfonique.

Par ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin.

Objets du brevet :

Couleurs bleues teignant le coton sans mordant, obtenues en substituant le nouvel acide α-naphtoldisulfonique de la demande du brevet A n° 1868 aux acides naphtolsulfoniques énoncés dans les brevets nos 38862 et 40247.

Description :

Les couleurs, visées par le présent brevet, forment suite à la série déjà longue des couleurs azoïques violettes, violettes bleues ou brunes, obtenues en combinant une molécule de tétrazodiphényle ou de tétrazoditolyle ou encore du tétrazodérivé de l'anisidine et de ses homologues, avec une molécule d'un acide naphtolsulfonique et accouplant le produit intermédiaire ainsi formé à un autre acide naphtolsulfonique, etc.

Voir pour le nouvel acide α-naphtoldisulfonique ci-dessus, le *Moniteur scientifique* de novembre 1888, page 1352, et pour les autres brevets décrivant la préparation des azoïques mixtes : 1888, pages 335 et 1345, et 1887, pages 725 et 1075.

Les matières colorantes obtenues avec la dianisidine, le nouvel acide α-naphtoldisulfonique et un des autres acides naphtolmonosulfoniques ou disulfoniques connus teignent le coton non mordancé sur bains montés au sel de Glauber et en nuances plus franchement bleues que tous les autres pigments analogues actuellement dans le commerce.

Brevet R n° 4742.

Inscrit le 24 avril 1888. — Exposé le 3 décembre 1888.

Procédé pour préparer l'acide paraphénylènediaminesulfonique et matières colorantes azoïques dérivées.

Par F. REVERDIN et CH. DE LA HARPE, à Genève.

Objets du brevet :

1° Préparation d'un acide disulfonique de la paraphénylènediamine obtenu en traitant cette diamine par quatre fois son poids d'acide sulfurique fumant à 25 pour 100 d'anhydride, à une température voisine de 140°.

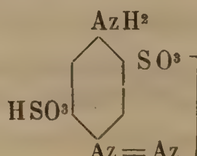
2° Préparation de matières colorantes dérivées de l'acide sulfonique obtenu suivant le § 1, par la combinaison de son dérivé diazoïque avec l'α et le β-naphtol, comme il est décrit plus loin.

Description :

On introduit 21 kilogrammes de sulfate de paraphénylènediamine dans 80 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 25 pour 100 d'anhydride avec les précautions ordinaires. La réaction est achevée lorsque l'éther, agité avec un échantillon de liqueur rendue alcaline, n'extrait plus de paraphénylènediamine.

Le produit principal est un acide paraphénylène diaminesulfonique, assez peu soluble dans l'eau froide, mieux dans l'eau chaude, très peu dans l'alcool fort, mais bien soluble dans l'alcool étendu et dans les lessives alcalines.

Traité par une molécule d'acide nitreux, cet acide fournit un anhydride diazoïque de la forme :



que l'on obtient cristallisé.

L'acide paraphénylènediaminedisulfonique cristallisé par le refroidissement de sa solution aqueuse est en aiguilles déliées, presque blanches, brillantes, ne contenant point d'eau de cristallition.

Solubilité dans l'eau à 14°,5 = 22,9 pour 100 parties d'eau.

Les vapeurs de brome sont sans action sur l'acide sec, mais elles colorent ses solutions en vert pré d'abord, ensuite en brun olive.

Cet acide jouit d'une énergie telle qu'il déplace HCl du chlorure de sodium et ne peut, par conséquent, être précipité de ses solutions qu'incomplètement. Un excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique détermine la formation d'un sel acide qui cristallise en grandes aiguilles, blanches et brillantes. Le sel se sépare avec trois ou six molécules d'eau, suivant qu'il a été déplacé au moyen de l'un ou l'autre de ces acides.

Les matièrees colorantes tétrazoïques mixtes, obtenues en combinant le diazodérivé avec un naphtol (acides naphtolsulfoniques, naphtylamines, acides naphtylaminesulfoniques), diazotant une deuxième fois et soudant une nouvelle molécule de naphtol, etc., sont solubles dans l'eau; elles teignent la laine et la soie sur bains acides en nuances bleues foncées, solides à la lumière, surtout lorsqu'on les fixe par un passage au bichromate. Les couleurs dérivées du β-naphtol donnent des nuances bleues noires ou noires, solides et belles.

Brevet F n° 3798.

Inscrit le 21 septembre 1888. — Exposé le 10 décembre 1888.

Perfectionnements dans la préparation des dérivés sulfurés des paradiamines et leur transformation en matières colorantes soufrées.

Addition à la demande de brevet B n° 8343 (1).

Par Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst-sur-Mein.

Objet du brevet :

1° Procédé pour préparer des indamines soufrées vertes :

Dimétylediethylindaminethiosulfonate.	$C^{18}H^{23}Az^3S^2O^3$.
Diméthylecrésylindaminethiosulfonate	$C^{15}H^{17}Az^3S^2O^3$.
Tétraéthylèneaminethiosulfonate.	$C^{20}H^{27}Az^3S^2O^3$.
Diéthylecrésylindaminethiosulfonate	$C^{17}H^{21}Az^3S^2O^3$.
Diméthylamidocresylindaminethiosulfonate . .	$C^{15}H^{18}Az^4S^2O^3$.

consistant à remplacer, dans la préparation décrite au § 1 de notre brevet principal, l'acide amidodiméthylanilinethiosulfonique (mercaptansulfonique) par l'acide paraamidodiéthylanilinethiosulfonique, et de même à remplacer la diméthylaniline, qui se combine avec ces acides mercaptansulfoniques pour engendrer les indamines soufrées, par

---

(1) La demande n° 8343 n'a sans doute pas été exposée avant la présente demande additionnelle; elle ne nous est pas parvenue à ce jour. Voir le brevet suivant.

des quantités équivalentes de diéthylaniline, d'orthotoluidine, ou d'α-toluylènediamine (crésylènediamine) fondant à 99°.

2° Procédé pour préparer des matières colorantes du groupe des thionines, analogues au bleu de méthylène :

Chlorures	de diméthylediéthylethionine	$C^{18}H^{22}Az^{3}SCl$.
—	de diéthyledimméthylethionine	$C^{18}H^{22}Az^{3}SCl$.
—	de diméthylecrésylethionine	$C^{15}H^{16}Az^{3}SCl$.
—	de tétraéthylethionine	$C^{20}H^{26}Az^{3}SCl$.
—	de diéthylecrésylethionine	$C^{17}H^{20}Az^{3}SCl$.

consistant à employer, au lieu du dérivé soufré insoluble dans l'eau froide, du vert de diméthylephénylène pour le soumettre aux réactions décrites dans le § 2 de notre brevet principal (demande brevet n° 8243), l'une ou l'autre des indaminesthiosulfonates du § 1 ci-dessus.

Description :

La marche générale de la fabrication de ces couleurs n'est aucunement modifiée par les subsitutions indiquées dans le présent brevet.

Brevet B n° 8871.

Inscrit le 20 août 1888. — Exposé le 10 décembre 1888.

Perfectionnements dans la préparation des dérivés soufrés des paradiamines et leur transformation en matières colorantes soufrées.

Par BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Addition au brevet n° 45889 (1).

Objet du brevet :

1° Procédé pour préparer un persulfide de l'amidodiméthylanilinemercaptan, cristallisant en prismes ou en aiguilles jaunes, consistant à exposer à l'air la solution, dans la benzine ou dans un autre véhicule indifférent, du sulfide obtenu suivant les indications de notre brevet principal § 2 par l'action des sulfures alcalins sur l'acide thiosulfonique de l'amidodiméthylaniline (acide mercaptansulfonique).

2° Procédé de préparation de l'acide thiosulfonique de la paraamidodiéthylaniline, consistant à remplacer, dans le procédé décrit au § 1 de notre brevet principal, la paraamidodiméthylaniline par une quantité équivalente de paraamidodiéthylaniline.

3° Procédé pour transformer l'acide thiosulfonique de la paraamidodiéthylaniline en sulfide ou mercaptan correspondant, et pour séparer ce dernier sous forme de sel zincique, consistant à soumettre l'acide paraamidodiéthylanilinethiosulfonique au traitement décrit aux paragraphes 2, 3 et 4 de notre brevet principal.

4° Procédé pour préparer des indamines soufrées vertes solubles dans l'eau, consistant à remplacer, dans l'opération du § 5 de notre brevet principal, la diméthylaniline par une quantité équivalente de diéthylaniline ou d'orthotoluidine.

5° Procédé pour préparer des indamines soufrées vertes solubles dans l'eau, consistant à remplacer, dans l'opération du § 5 de notre brevet principal, d'une part, le mercaptan ou le sulfide de la paraamidodiméthylaniline par les dérivés correspondants de la paraamidodiéthylaniline et, d'autre part, en employant soit la diméthylaniline, soit une quantité équivalente de diéthylaniline ou d'orthotoluidine.

6° Procédé pour préparer des pigments, de nuances bleues, vertes ou bleues-violettes,

---

(1) Voir le *Moniteur scientifique*, janvier 1888, p. 56.

analogues au bleu de méthylène, consistant à remplacer le mercaptan du vert de diméthylephénilène, dans l'opération du § 6 de notre brevet principal, par les indamines soufrées définies dans les §§ 4 et 5 ci-dessus.

Description :

I. — *Persulfide du para-amidodiméthylanilinemercaptan.* — Concurremment avec le procédé rapporté dans notre brevet principal, ce composé s'obtient encore, très facilement, par addition de sulfure d'ammonium ou d'un autre sulfure alcalin à une sol ution alcaline de l'acide thiosulfonique de la paraamidodiméthylaniline, jusqu'à ce qu'il cesse de se produire un précipité. On recueille celui-ci et on l'expose à l'air en dissolution moyennement concentrée dans la benzine ou dans un autre solvant indifférent. Il se dépose bientôt de longues aiguilles ou des prismes aplatis que l'on purifie par recristallisation dans la benzine ou l'éther. Cette combinaison fond à 97°; elle se différencie du mercaptan, de la paraamidodiméthylaniline ou du sulfide huileux, décrit dans notre brevet principal, par :

1° Sa teneur plus élevée en soufre ;

2° La coloration pourpre brillante qu'engendre le perchlorure de fer dans ses solutions chlorhydriques diluées, coloration due à la formation de rouge de méthylène ;

3° La formation de ce même rouge lorsqu'on l'oxyde en présence de diméthylaniline, sans production concomitante d'indamine soufrée verte.

L'hydrogène naissant la réduit, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, en le mercaptan ou en le sulfide huileux générateur de l'indamine. Elle se combine avec le gaz sulfureux pour reformer l'acide thiosulfonique, avec séparation de soufre.

Pour la distinguer du sulfide décrit dans notre brevet principal, nous nommerons cette combinaison cristallisée « persulfide du para-amidodiméthylanilinemercaptan ».

II. — Pour préparer les dérivés soufrés de la para-amidodiéthylaniline, on part commodément du sel chlorozincique de cette diamine, sel qui se sépare en feuillets incolores lorsque l'on ajoute avec précaution du carbonate de sodium à la liqueur provenant de la réduction par la poudre de zinc de la nitroso-diéthylaniline.

a) Préparation de l'*acide amidodiéthylanilinethiosulfonique* $C^{10}H^{16}Az^2S^2O^3$.
Dans la liqueur préparée avec :

Chlorhydrate zincique de l'amidodiéthylaniline	12	kilogrammes.
Eau	90	—
Sulfate d'alumine	25	—

On ajoute successivement en remuant avec soin :

1°	Hyposulfite de sodium	20	kilogrammes.
	Dissous dans eau	70	—
2°	Bichromate de potassium	3	—
	Dissous dans eau	30	—

Le produit d'oxydation de la diamine formé passagèrement entre presque aussitôt en réaction ; la liqueur passe du rouge au vert gris et l'acide sulfonique se dépose bientôt en cristaux durs, dont la quantité augmente par un repos prolongé à froid.

On le purifie, comme son analogue diméthylé ; il se présente en cristaux durs, brillants, quelquefois incolores, mais le plus souvent colorés en bleu ou vert léger, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude.

Ses propriétés chimiques, ses réactions colorées, sont très voisines de celles de l'acide amidodiméthylanilithiosulfonique.

b) Pour la préparation de l'amidodi-éthylanilinemercaptan, $C^{10}H^{16}Az^2S$, on remplace, dans le procédé du § 2, *a*, de notre brevet principal, la quantité y donnée d'acide amidodiméthylanilinethiosulfonique, par 11 kilog. 2 de l'homologue diéthylé.

Le sel zincique de ce mercaptan, est en poudre fine, blanche ou légèrement bleue ou grise, analogue à l'homologue inférieur diméthylé et offrant les mêmes réactions avec les oxydants.

c) Le sulfide correspondant se prépare d'après le même procédé que le sulfide diméthylé. Comme celui-ci il est sous forme d'une huile jaune, mais sa solution benzinique abandonnée à l'air ne dépose aucuns cristaux.

Son picrate est cristallin.

III. — *a*) Si, dans la préparation des indamines vertes solubles dans l'eau, décrite dans les §§ 3, *a*, et 3 *b*, de notre brevet principal, on remplace la diméthylaniline par la diéthylaniline, on obtient une indamine mixte, $C^{18}H^{23}Az^{3}S$.

Exemple : Le sulfite provenant de 5 kilogrammes d'acide amidodiméthylanilinethiosulfonique et dissous dans 175 litres d'eau, avec 3 kilogrammes de diéthylaniline et la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour former les chlorhydrates neutres.

On ajoute de l'acétate de sodium jusqu'à formation d'un léger trouble persistant, puis on oxyde avec une solution de 5 kilogrammes de bichromate de potassium dans 75 litres d'eau. L'indamine sulfide se sépare lorsqu'on ajoute du chlorure de zinc et du sel marin. En raison de l'instabilité de ce corps, il convient de filtrer, presser à température très basse et de le sécher rapidement.

C'est une poudre brune, soluble dans l'eau en bleu-vert, se détruisant par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique,

b) En remplaçant de même la diméthylaniline par l'orthotoluidine, on obtient la diméthyle tolu-indaminesulfite : $C^{15}H^{17}Az^{3}S$, matière colorante verte instable, très soluble dans l'eau.

c), *d*) et *e*). D'autre part, en remplaçant le mercaptan ou le sulfide dérivé de la diméthylaniline par celui dérivé de la diéthylaniline, on obtient les indamines homologues ou isomériques.

IV. — Les indamines vertes solubles dont on vient de lire la préparation § III, *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, se métamorphosent aisément en matières colorantes du groupe du bleu de méthylène : il suffit à cet effet d'abandonner pendant quelques jours à l'air leurs solutions aqueuses ou de porter celles-ci à l'ébullition.

On obtient ainsi avec :

III *a* ou *c* le chlorure de diméthylediéthylethionine $C^{18}H^{22}Az^{3}S.Cl$.
III *b* le chlorhydrate de diméthylecrésylethionine $C^{15}H^{16}Az^{3}S.Cl$.
III *d* le chlorure de tétra-éthylethionine $C^{20}H^{26}Az^{3}S.Cl$.
III *e* le chlorhydrate de diéthylecrésylethionine $C^{17}H^{20}Az^{3}S.Cl$.

Ces matières colorantes sont en poudres cristallines vertes bronzées ou amorphes et rouges cuivrées, solubles dans l'eau en nuances bleues ou violettes et dont les propriétés tinctoriales sont semblables à celles du bleu de méthylène type. L'introduction des groupes éthyliques fait passer la nuance au bleu vert, tandis que la substitution de l'orthotoluidine aux alkylanilines produit des nuances plus violettes.

Brevet B n° 8573.

Inscrit le 2 mai 1888. — Exposé le 6 décembre 1888.

Mono-diazodérivés des diamines de la série du diphényle.

Par H. Baum, à Mannheim.

Objet du brevet :

Moyen de préparer, par l'action de 1 molécule d'acide nitreux sur 1 molécule de diamidodiphényle ou de ses homologues et produits de substitution, les composés suivants :

1° Chlorure de diazo-amidodiphényle (1) $\left\langle \begin{array}{l} C^6H^4 — Az^2Cl \\ | \\ C^6H^4 — AzH^2 \end{array} \right.$ (?)

2° Chlorure de diazo-amidoditolyle $\left\langle \begin{array}{l} C^6H^3.CH^3.Az^2Cl \\ | \\ C^6H^3.CH^3.AzH^2 \end{array} \right.$

3° Chlorure de diazo-amidostilbène $\left\langle \begin{array}{l} CH — C^6H^4Az^2Cl \\ | \\ CH — C^6H^4.AzH^2 \end{array} \right.$

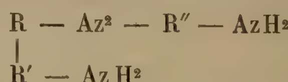
4° Chlorure de diazo-amidodibenzyle $\left\langle \begin{array}{l} CH^2 — C^6H^4 — Az^2Cl \\ | \\ CH^2 — C^6H^4 — AzH^2 \end{array} \right.$

5° Chlorure de diazo-amidodiphénetol $\left\langle \begin{array}{l} C^6H^3.OC^2H^5 — Az^2Cl \\ | \\ C^6H^3.OC^2H^5 — AzH^2 \end{array} \right.$

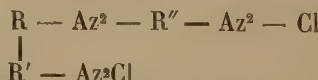
6° Chlorure de diazo-amido-dianisol $\left\langle \begin{array}{l} C^6H^3 — OCH^3 — Az^2Cl \\ | \\ C^6H^3 — OCH^3 — AzH^2 \end{array} \right.$

Description :

L'auteur traite les chlorhydrates des diamines par 1 molécule de nitrite, en présence d'un petit excès d'acide acétique. Ces monodiazodérivés s'unissent suivant les procédés habituels avec des amines, et les produits ainsi obtenus, de la forme générale :



engendrent à leur tour une nouvelle série de matières colorantes azoïques (hexazoïques), par l'union de leur dérivé bi-diazoïque :



avec des amines, des phénols, ou leurs acides sulfoniques ou carboniques.

Brevet W n° 5138.

Inscrit le 28 novembre 1887. — Exposé le 21 décembre 1887.

Procédé pour préparer des dérivés amidoazoïques avec les diamines aromatiques et de nouvelles couleurs azoïques.

Par **Farbwerke**, anciennement **Meister**, **Lucius** et **Bruning**, à Hoechst-sur-Mein.

Objets du brevet :

1°) Procédé pour préparer des combinaisons amido-azoïques consistant à faire agir 2 molécules des diazo-dérivés ci-dessous sur 1 molécule des diamines également énumérées ci-dessous et en métamorphosant la combinaison diazo-amidée qui se forme tout d'abord en combinaison amido-azoïque, en chauffant la liqueur légèrement acidulée.

---

1) La dénomination amido-diazodiphényle serait plus appropriée.

Nous comprenons sous ce titre les produits résultant de l'action de :

2 Molécules du diazo dérivé de :	Sur 1 Molécule :
Acide naphtionique	Paraphénylènediamine.
—	Acide benzidinedisulfonique.
—	α et β-naphtylènediamine.
—	Benzidine.
—	Tolidine.
—	Acide diamidostilbènedisulfonique.
—	Métaphénylènediamine.
Acide β-naphtylaminesulfonique de Broenner	Même suite que dessus avec, en plus, diméthoxybenzidine.
Acide métaxylidine sulfonique	
Acide sulfanilique	
Acide ortho-toluidinesulfonique	
α-naphtylamine	
β-naphtylamine	
Acide β-naphtylaminedisulfonique	
Amidoazobenzol	
Acide β-naphtylaminetrisulfonique	
Aniline	Mêmes séries que ci-dessus.
Orthotoluidine	
Paratoluidine	
Xylidine	
Pseudocumidine	
Métanitraniline	
Amidoazotoluol	
Acide amidoazobenzolsulfonique	
Acide amidoazotoluolsulfonique	

Produit de condensation de 1 Molécule du diazodérivé de :

L'acide β-naphtylaminesulfonique de Broenner Et l'acide naphtionique	avec la métaphénylènediamine.
L'acide β-naphtylaminesulfonique de Broenner Et l'acide naphtionique	avec la paraphénylènediamine.
L'acide naphtionique Et l'acide sulfanilique	avec la métaphénylènediamine.
Les mêmes	avec la paraphénylènediamine.
L'acide β-naphtylaminesulfonique de Broenner Et l'acide toluidinesulfonique	avec la métaphénylènediamine.
Les mêmes	avec la paraphénylènediamine.

2° Procédé pour préparer des couleurs azoïques consistant à combiner le diazodérivé des combinaisons amido-azoïques obtenues suivant le § 1 ci-dessus avec deux molécules des substances suivantes :

1 Molécule du diazo dérivé du produit de condensation de :	avec 2 Molécules de :
Acide naphtionique et acide diamidostilbènedisulfonique	Phénol.
β-naphtylamine et acide diamidostilbènedisulfonique.	Résorcine.
Acide β-naphtylaminesulfonique de Broenner, *id.*	Acide salicylique.
Acide naphtionique, *id.*	Acide β-naphtoldisulfonique R.
Acide métaxylidinesulfonique, *id.*	Acide naphtionique.
Acide sulfanilique, *id.*	Acide β-naphtylaminedisulfonique de Broenner.
Acide toluidinesulfonique, *id.*	La même série pouvant se reproduire pour chacun des amido-azoïques du § 1.
Etc., etc.	

La préparation de tous ces composés a lieu suivant les méthodes générales de préparation des couleurs azoïques et n'offre aucune particularité.

Brevet D n° 3536.

Inscrit le 20 août 1888. — Exposé le 31 décembre 1888.

Procédé pour la préparation de couleurs azoïques dérivées des acides sulfoconjugués de la paratoluidine soufrée suivant les prescriptions de nos demandes de brevet D n° 3362 et D n° 3459 (1).

Par DAHL et C[e], à Barmen.

Objet du brevet :

Préparation de matières colorantes rouges ou orangées, teignant le coton sans mordant, par copulation du diazodérivé de l'acide sulfonique de la paratoluidine soufrée, dont la fabrication est décrite dans les brevets numéros 3365 et 3459, avec l'acide salicylique, le β-naphtol, les acides α ou β-naphtolsulfoniques.

Description :

On obtient un jaune-coton avec notre acide thio-para-toluidinesulfonique et l'acide salicylique ; des nuances orangées ou rouges avec les autres phénols indiqués plus haut.

La préparation de ces couleurs azoïques n'offre rien de particulier.

Brevet E n° 2342.

Inscrit le 25 octobre 1888. — Exposé le 7 janvier 1889.

Procédé pour teindre les cheveux et les plumes.

Par le docteur H. ERDMANN, à Halle.

Objet du brevet :

Teinture des cheveux, poils et plumes, par immersion de ces produits dans des solutions aqueuses ou alcooliques de paraphénylènediamine, de diméthyle, paraphénylènediamine, de tolyène-paradiamine (fondant à 65°), de naphtylènediamine 1-5 fondant à 188-190°, et par oxydation subséquente, soit par l'oxygène de l'air ou par tout autre agent approprié : eau oxygénée, perchlorure de fer, permanganates, hypochlorites ou chromates.

Description :

EXEMPLE : On dissout dans l'eau 20 grammes de paraphénylènediamine ou bien 35 grammes de son chlorhydrate avec 14 grammes de soude caustique. On étend 1 litre et on laisse macérer dans cette liqueur les plumes ou cheveux dégraissés au préalable. On les passe ensuite, sans les sécher, dans de l'eau oxygénée à 3 pour 100.

L'action n'est pas instantanée ; mais, après 24 heures environ, on trouve les cheveux colorés en noir plus ou moins intense. En renouvelant la même suite d'opération, on obtient un noir-bleu très foncé.

En oxydant avec une solution à 5 pour 100 de perchlorure de fer, on obtient des tons châtains ou bruns.

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1888, p. 1345, et 1887, p. 22.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 18 février 1889. — M. le PRÉSIDENT annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. H. VON DECHEN, correspondant de la section de minéralogie, décédé le 15 février 1889. M. Daubrée lit une notice historique sur les travaux de ce savant. Nous en extrayons les passages suivants :

« M. de Dechen, qui appartient à l'Académie des sciences comme correspondant dans la section de minéralogie, vient de s'éteindre à Bonn, le 15 de ce mois, à l'âge de 89 ans.

« Entré en 1826 dans le corps des ingénieurs des mines de la Prusse, M. de Dechen n'a pas cessé, pendant plus de soixante ans, de rendre d'éminents services à l'industrie minérale, notamment dans la Prusse rhénane où il a longtemps rempli les fonctions de directeur général.

« Rien ne fait mieux ressortir l'union de la géologie théorique et de ses applications que l'ouvrage du savant ingénieur sur les minerais et les roches utiles de l'empire d'Allemagne : combustibles, minerais métalliques, sel gemme, pierres et terres de toutes sortes. C'est un modèle du genre, que d'autres pays se féliciteraient de posséder.

« En dehors de ces grands ouvrages, M. de Dechen, pendant quarante années, a enrichi de plus de 300 articles les publications de la Société scientifique siégeant à Bonn. Il était l'âme de cette compagnie. Là, comme ailleurs, il encourageait les jeunes savants de ses utiles conseils, ainsi que par ses exemples. Partout il a été vénéré, tant pour les services sans nombre qu'il a rendus qu'à raison de l'élévation et de la droiture de son caractère : sa simplicité et sa modestie étaient essentiellement sympathiques. »

— Sur les propriétés vaccinales de microbes ci-devant pathogènes, transformés en microbes simplement saprogènes, destitués de toutes propriétés virulentes, par M. A. CHAUVEAU.

« Ce travail a été entrepris dans le but d'apprécier la valeur de certains faits réputés propres à éclairer l'histoire naturelle générale des micro-organismes, particulièrement en ce qui concerne la question du transformisme spécifique. Si je présente mes recherches sous le titre ci-dessus, c'est parce qu'elles m'ont amené à constater l'existence de propriétés vaccinales énergiques dans des cultures de microbes infectieux frappés de déchéance au point de vue de l'aptitude virulente.

« *Conclusion.* — Le microbe charbonneux, totalement privé de sa virulence, n'est pas devenu un simple microbe saprogène apte seulement aux fermentations communes qui se passent en dehors des milieux vivants. Il a conservé un des attributs les plus précieux qui dénotent la nature infectieuse du microbe pathogène. Donc il n'a pas été transformé spécifiquement ; cet agent appartient encore à la souche d'où il est issu : il reste toujours microbe pathogène. C'est au moins la conclusion qui s'impose *actuellement*. Naturellement, je ne peux rien préjuger au sujet des métamorphoses ultérieures qu'il sera peut-être possible d'imprimer encore au *Bacillus anthracis*, en continuant de le soumettre à l'action de l'oxygène comprimé, ou par tout autre moyen. Mais, dans l'état actuel où j'ai mis le microbe, sa transformation n'est qu'apparente. Au fond, tout destitué qu'il soit de sa fonction virulente, il n'a pas été privé de l'aptitude à la récupérer. C'est ce que je ferai ressortir dans les développements que j'ai encore à donner. »

— Sur le bleu égyptien ou vestorien, par M. F. FOUQUÉ.

« Les Romains possédaient pendant les premiers siècles de l'ère chrétienne, sous le nom de *bleu égyptien*, une très belle matière colorante bleue qui, à l'époque de l'invasion des barbares, a cessé d'être fabriquée. Elle est actuellement inconnue dans l'industrie.

« Elle a été employée dans quelques-unes des plus belles fresques qui figurent au musée du Vatican ; on l'a trouvée fréquemment à Pompéi ; enfin à plusieurs reprises on en a recueilli des spécimens en France, dans des tombeaux gallo-romains.

« Sur l'invitation de l'impératrice Marie-Louise, elle a été étudiée en 1809, par Chaptal (1). Elle a fait l'objet d'un travail de Darcet (2) en 1810, de Humphry Davy (3) en 1815. Girardin (4) en 1846, M. de Fontenay (5) en 1874 ont tenté de la reproduire. M. Pisani (6) en a récemment analysé un spécimen, et M. Bertrand (7) a montré que c'était une substance cristalline à un axe négatif.

« Ces recherches nombreuses n'ayant pu amener ni la connaissance exacte de la composition chimique de la matière en question, ni la notion complète de ses propriétés optiques, et surtout sa reproduction étant demeurée incertaine, j'ai cru devoir en reprendre l'étude.

« Ce bleu est un silicate double de cuivre et de chaux ayant pour formule $CaO, CuO, 4SiO^2$, comme le montrent les résultats suivants fournis par l'analyse :

		Oxygène.
Silice	63,7	33,9
Chaux	14,3	4,1
Oxyde de cuivre	21,3	4,3
Fe^2O^3 (8)	0,6	
	99,9	

« Il n'entre aucune trace d'alcalis dans ce produit. On peut l'obtenir en employant comme matières premières des substances rigoureusement exemptes de soude et de potasse.

« Le poids spécifique est égal à 3.04.

« C'est une substance cristallisée, appartenant au système quadratique. Elle se présente sous forme de lamelles aplaties parallèlement à la base du prisme, souvent déchiquetées sur les bords, quelquefois cependant terminées par des contours rectangulaires très nets. Le diamètre de ces lamelles peut atteindre 2 millimètres, leur épaisseur dépasse rarement 0 millim. 5. Elles sont d'un beau bleu d'azur. Vues en lumière parallèle entre les nicols croisés, elles demeurent éteintes dans toutes les orientations. En lumière polarisée convergente, elles présentent la croix et les anneaux caractéristiques des minéraux à un axe. Avec un mica quart d'onde, on s'assure aisément du signe négatif du minéral. Ces lamelles, observées au microscope sur leur tranche, avec interposition d'un nicol, offrent un polychroïsme très remarquable. Avec des rayons vibrant suivant l'axe, elles sont d'un rose pâle ; quand les vibrations se font dans la direction perpendiculaire, elles sont d'un bleu intense.

« La biréfringence est égale à 0.031.

« La plupart des agents chimiques sont sans action sur cette matière, ce qui explique le parfait état de conservation des peintures dans lesquelles elle a été employée il y a dix-neuf cents ans. On peut la faire bouillir sans l'altérer dans l'acide sulfurique. Le sulfhydrate d'ammoniaque ne la noircit pas, malgré sa teneur en cuivre. La chaux ne l'attaque qu'à haute température. L'acide fluorhydrique seul la dissout aisément.

« Elle résiste à l'action d'une température assez élevée ; elle ne se produit qu'au

(1) *Ann. de chimie*, t. 70, p. 22, 1809.
(2) *Ibid.*, t. 64, p. 313, 1810.
(3) *Ibid.*, t. 96, p. 72 et 193, 1815.
(4) *Journal de pharmacie*, t. 10, p. 320, 1846.
(5) *Ann. de physique*, t. 193, 1874.
(6) *Bull. Soc. min.*, t. 3, p. 147, 1880.
(7) *Ibid.*, t. 4, p. 84, 1881.
(8) Le fer trouvé doit être considéré comme une matière étrangère provenant de l'impureté des matières employées. Je ne pense pas qu'il doive figurer dans la formule.

rouge vif, mais elle s'altère si l'on dépasse notablement la température à laquelle elle prend naissance. C'est le maintien de la température optima qui constitue toute la difficulté de sa fabrication.

« Quand on la soumet à une chaleur trop forte, elle se décompose. Il se forme de l'oxydule de cuivre en petits cristaux dendritiques, de la wollastonite en longs prismes incolores (1) et un verre vert clair. La proportion du verre augmente quand la température devient plus élevée et enfin, au rouge blanc, la wollastonite disparaît et il ne reste plus qu'une sorte d'aventurine formée par le verre vert chargé de petits cristaux d'oxydule de cuivre.

« Vitruve a décrit la fabrication du bleu égyptien et en a raconté l'histoire :

« La préparation fut, dit-il, inventée à Alexandrie et Vestorius en a depuis établi une « fabrique à Pouzzoles. L'invention en est admirable : on broie ensemble du sable avec « de la fleur de natron aussi menu que de la farine ; on la met avec de la limaille de « cuivre et on arrose le tout avec un peu d'eau, de manière à en faire une pâte. On « fait ensuite avec cette pâte plusieurs boules que l'on fait sécher. Enfin on les chauffe « dans un pot de terre placé sur un fourneau, de manière que, par la violence du feu, la « masse entre en fusion et donne naissance à une couleur bleue. »

« J'ai constaté que le procédé décrit par Vitruve réussissait, mais que le carbonate de soude employé par Vestorius comme fondant n'était pas nécessaire et qu'il pouvait, d'ailleurs, être remplacé avantageusement par d'autres sels. Le fondant dont j'ai tiré le meilleur parti est le sulfate de potasse.

« Les anciens employaient dans leur fabrication un grand excès de silice ; la matière bleue, en se formant, se moulait sur les grains du sable employé. J'ai trouvé plus avantageux d'opérer avec des mélanges bien plus basiques, quitte à nettoyer ensuite à l'aide de l'acide chlorhydrique les produits obtenus. La purification complète s'achève au moyen de la liqueur dense de Daniel Klein.

« C'est vainement que j'ai cherché à remplacer dans le bleu égyptien la chaux par la magnésie.

« La beauté et la solidité de cette matière colorante, qui ne redoute ni l'air, ni l'humidité, ni la lumière, ni la plupart des agents chimiques, la facilité de sa fabrication, le prix très bas auquel on peut la produire font désirer qu'elle reprenne sa place dans l'industrie. »

— Sur deux échinodermes fossiles, provenant de Thersakhan (Turkestan). Note de M. G. Cotteau.

— M. Haton de la Goupillière dépose sur le bureau de l'Académie, le second fascicule du tome 1er de son cours de machines à l'École supérieure des Mines.

— M. A. Ledieu présente à l'Académie le tome Ier, avec atlas de 35 planches, de l'ouvrage qu'il publie sur le *Nouveau matériel naval*, en collaboration avec M. E. Cadiat.

— Rapport sur un mémoire de M. E. Vicaire, portant pour titre : *Sur les propriétés communes à toutes les courbes qui remplissent une certaine condition de minimun ou le maximum*, par M. Jordan.

— M. A. Leroy adresse un mémoire intitulé : *Navigation aérienne sans l'exemple d'un moteur.*

— M. le Secrétaire perpétuel dépose sur le bureau de l'Académie une liste alphabétique et topographique des correspondants de Galilée, dressée pour la préparation de l'édition nationale de ses œuvres.

M. A. Favaro, de l'Université de Padoue, auquel a été confié le soin de diriger cette publication, demande instamment qu'on veuille bien vérifier si, dans les diverses

(1) Cette wollastonite possède deux axes optiques écartés d'environ 15°, la bissectrice est négative, le plan des axes est perpendiculaire à l'allongement, la biréfringence est égale à 0,014, la macle suivant *p* est fréquente. Quand on emploie des matériaux impurs, on observe aussi la formation d'anorthite.

collections publiques ou privées, ne se trouveraient pas des correspondances de quelques-unes des personnes comprises dans cette liste. Il serait également très reconnaissant, si l'on voulait bien lui signaler d'autres correspondances de la moitié du XVIIe siècle, où il y aurait quelque chance de rencontrer des renseignements touchant Galilée, sa vie et ses travaux.

— Résumé des observations solaires faites à l'observatoire royal du collège romain pendant le deuxième semestre de 1888; par M. P. Tacchini.

— Projet d'horizon électro-automatique pour observations au sextant. Note de M. de Kerillis, présentée par M. Mouchez.

— Sur les représentations géodésiques des surfaces. Note de M. R. Liouville, présentée par M. Darboux.

— Sur la loi de déformation, par refroidissement, d'une masse fluide homogène en rotation. Note de M. A. Romieux.

— Sur les étoiles filantes. Note de M. E. Minary, présentée par M. A. Cornu. « Est-il possible d'admettre que l'incandescence des étoiles filantes s'explique par la transformation du mouvement en chaleur? Si l'on considère que les gaz sont des corps parfaitement élastiques, et que, dans les hautes régions de l'atmosphère, ils sont à un état de raréfaction extrême, on ne peut concevoir la production de chaleur par le choc de corps venant de l'espace avec de très grandes vitesses et heurtant des molécules parfaitement élastiques, aptes à recevoir du mouvement et à acquérir la vitesse de ces corps, ce qui n'est qu'une communication et non une disparition de mouvement, puisque ce que le corps a perdu a été communiqué aux molécules d'air. Tout le mouvement persistant dans les deux corps, il n'a pu y avoir transformation de mouvement en chaleur.

« Si une transformation de ce genre avait lieu, la vitesse de ces corps sur leur trajectoire serait progressivement retardée; par contre, l'incandescence deviendrait de plus en plus grande. Or l'observation ne montre que des éclats lumineux et des vitesses de translation sensiblement uniformes, au moins pour tous les corps qui ne sont point combustibles. »

M. Cornu, à l'occasion de cette note, fait les remarques suivantes :

« Bien que les considérations précédentes soient en contradiction avec l'opinion généralement reçue, la note de M. Minary me paraît digne d'intérêt, comme appelant l'attention des observateurs sur la production possible de phénomènes autres qu'un développement pur et simple de chaleur. Dans cet ordre d'idées, l'illumination de la trajectoire des étoiles filantes dans les régions supérieures de l'atmosphère pourrait être attribuée à un développement ou à une décharge d'électricité statique, sans une élévation considérable de température, comme l'impliquerait l'incandescence de particules détachées des météorites conformément aux expériences si intéressantes de notre confrère M. Daubrée. Cette manière de voir serait d'ailleurs d'accord avec les observations spectrales faites sur les étoiles filantes et viendrait à l'appui de l'opinion des physiciens et des astronomes disposés à considérer un certain nombre de phénomènes cosmiques (aurores boréales, lumière zodiacale, comètes, protubérances solaires, etc.) comme des manifestations électriques analogues à celles qu'on excite si aisément dans les gaz raréfiés. »

— Sur une loi générale relative aux effets des transformations réversibles. Note de M. Gouy.

— Études expérimentales sur l'élasticité dynamique et statique des fils métalliques. Note de M. E. Mercadier, présentée par M. A. Cornu.

— Étude des phénomènes d'induction par le moyen de la photographie. Note de M. E.-L. Trouvelot.

— Sur le pouvoir rotatoire du chlorate de soude cristallisé. Note de M. Ch.-Eug. Guye, présentée par M. A. Cornu.

— Réactifs de la fonction mercaptan. Note de M. G. Denigès. « L'isatine, employée déjà en solution sulfurique comme réactif du thiophène, est encore un excellent réactif de la fonction mercaptan.

« Si l'on mélange, en effet, quelques centimètres cubes d'acide sulfurique pur avec une petite quantité de solution à 1 pour 100 d'isatine dans l'acide sulfurique, et qu'on ajoute des traces de mercaptan libre, ou mieux dissous dans un peu d'alcool, on obtient une belle coloration verte, ne se produisant ni avec le sulfure d'éthyle, ni avec le gaz sulfureux, ni avec l'hydrogène sulfuré.

« Si l'on veut augmenter la sensibilité de la réaction, on trempe l'extrémité terminée en boule d'un agitateur de verre dans la solution sulfurique d'isatine et on la promène dans l'atmosphère du vase où se trouve le mercaptan; la coloration verte se produit très vite, même avec des quantités extrêmement faibles du composé sulfuré.

« On peut, lorsque l'action des vapeurs chargées de mercaptan sur le réactif a suffisamment duré, plonger l'extrémité arrondie et colorée de l'agitateur dans un peu d'acide sulfurique concentré, qui prend la matière colorante, et répéter la même opération un certain nombre de fois, de façon à donner à l'acide une teinte assez intense. Cette réaction permet de constater la présence du mercaptan, mélangé à d'autres produits volatils et sans avoir besoin de le recueillir à part.

« Nous avons constaté que la coloration verte de l'isatine se produisait avec les mercaptans méthylique, éthylique, propylique, butylique primaire, isobutylique et amylique; les sulfures correspondants sont sans action sur la solution sulfurique du réactif.

« Les aldéhydes et les alcools supérieurs détruisent ou masquent la coloration due aux mercaptans.

« Dans ce cas, on peut employer le nitroprussiate de soude pour la recherche de ces derniers corps. Il suffit, pour cela, de traiter le produit en solution ou suspension aqueuse par quelques gouttes d'une lessive de soude ou de potasse, d'agiter quelques instants, d'étendre d'eau et d'ajouter le nitroprussiate de soude. On obtient une coloration rouge violet, qui n'est pas due, ainsi qu'on pourrait le croire, à la production de sulfures alcalins, car on n'obtient pas de précipité de sulfure de plomb lorsqu'on ajoute du mercaptan dilué à une solution alcaline d'oxyde de plomb, mais à la formation du dérivé sodé ou potassé du mercaptan employé.

« Si la liqueur essayée contient en même temps soit de l'hydrogène sulfuré, soit des sulfures, il convient de remplacer, dans la réaction, la lessive de soude ou de potasse par une solution alcaline d'oxyde de plomb, puis on ajoute le nitroprussiate. Le précipité noir de sulfure de plomb formé dans cette circonstance n'empêche pas la coloration rouge de se produire, si la liqueur renferme un mercaptan quelconque.

« Les sulfures alcooliques et le gaz sulfureux sont sans action sur le nitroprussiate de soude en présence des alcalis. »

— Préparation et propriétés du fluorure de propyle et du fluorure d'isopropyle. Note de M. Meslans, présentée par M. Berthelot.

— Sur la sorbite et sur sa présence dans divers fruits de la famille des rosacées. Note de MM. C. Vincent et Delachanal, présentée par M. Friedel.

— Recherches expérimentales sur le degré d'affinité de divers tissus pour le soufre. Note de M. J. de Rey-Pailhade, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

« On sait que certains tissus, broyés avec du soufre, dégagent de l'hydrogène sulfuré. La matière chimique qui produit cette réaction est très instable; elle a été appelée *philothion*. Spallanzani et Paul Bert ont prouvé que des poids égaux de divers tissus d'un même animal consomment des quantités inégales d'oxygène. De mon côté, j'ai fait une série de recherches sur les quantités relatives d'hydrogène sulfuré produites par les tissus vivants traités par le soufre, qui m'ont démontré l'existence d'une loi analogue pour le soufre. »

Les expériences de l'auteur mettent en évidence :

« 1° Que des poids égaux de divers tissus d'un même animal transforment en hydrogène sulfuré des quantités inégales de soufre;

« 2° Que la hiérarchie descendante des tissus, établie par leur affinité pour le soufre, est la même que la hiérarchie descendante établie par leur affinité pour l'oxygène.

« Cette seconde loi amène à penser que la matière vivante (philothion vivant) qui se combine au soufre avec dégagement de H^2S doit s'unir à l'oxygène avec formation de H^2O.

« Remarquons, d'ailleurs, que cette propriété du philothion vivant, de donner H^2S avec le soufre, ne serait qu'une action accessoire, tandis que sa véritable mission serait de produire H^2O avec l'oxygène.

— Sur l'apparition rapide de l'oxyhémoglobine dans la bile et sur quelques caractères spectroscopiques normaux de ce liquide. Note de MM. E. Wertheimer et E. Meyer, présentée par M. Brown-Séquard.

— Le développement du système nerveux des annélides et l'influence exercée sur lui par la symétrie du corps. Note de M. Louis Rouen, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— De la turgescence chez les lamellibranches. Note de M. A. Menegaux, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur l'appareil reproducteur de l'aplysie. Note de M. Rémy Saint-Loup, présentée par M. de Quatrefages.

— Sur la descente des ovules dans le canal de la glande hermaphrodite chez les hélices. Note de M. J. Pérez, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Observations sur les suçons de quelques rhinanthées. Note de M. Granel, présentée par M. Duchartre.

— Sur l'origine des roches éruptives. Note de M. A. de Lapparent, présentée par M. Daubrée.

« Si la notion de la fluidité primitive du globe a été presque unanimement acceptée par les géologues de l'école française, cette idée si simple n'est pas sans rencontrer encore bien des contradicteurs, surtout à l'étranger. Les uns ne veulent voir dans les laves que le produit d'une fusion opérée au sein d'une masse solide par l'influence de la chaleur que dégageraient certaines réactions chimiques plus ou moins mystérieuses. D'autres admettent, en vertu de la contraction du globe, un état d'écrasement qui peut amener la fusion des roches et qui l'amène, en réalité, partout où une cassure interrompt la communication des pressions. De cette manière, toutes les roches éruptives et les laves ne seraient que le produit de la fusion de masses antérieurement solides et qui pourraient n'être que d'anciens sédiments.

« Quelque sérieux que puissent être les arguments théoriques à opposer à ces doctrines, il est une raison de fait, encore plus puissante, qui suffit à les condamner : c'est l'état d'oxydation variable des roches éruptives.

« Toutes les roches acides, c'est-à-dire chargées de silice, et, par conséquent, légères, qu'il s'agisse des granites anciens, des porphyres permiens ou des rhyolites tertiaires et actuelles, sont, on peut le dire, *saturées d'oxygène*.

« Le fer oxydulé y est rare; l'oligiste abonde au point de former la matière colorante des feldspaths et de divers micas; la teinte des roches est essentiellement claire et ne subit pas à l'air d'altération sensible. Au contraire, les roches lourdes ou basiques sont de couleur foncée, parfois tout à fait noires, comme les basaltes; riches en fer oxydulé, elles renferment quelquefois du fer natif, ainsi que du nickel et du chrome; souvent on y rencontre des composés hydrogénés du carbone. Enfin elles portent tous les signes d'une pâte qui s'est développée *dans un milieu réducteur*, et dont la seule action de l'air suffit à changer entièrement la teinte.

« Mais, à l'heure qu'il est, l'expérience nous enseigne qu'à une profondeur relative-

ment faible l'action oxydante de la surface cesse de se faire sentir, l'atmosphère réductrice prévaut et a toujours prévalu jusqu'à une faible distance de la surface.

« Il résulte de là qu'il est absolument inadmissible que l'état des laves acides soit dû à une action du dehors. Leur suroxydation est *primordiale*, tout comme leur richesse, beaucoup plus grande en alcalis. Toutes deux remontent à l'époque où ces pâtes, non recouvertes par une écorce, formaient la partie supérieure de la nappe de scories qui surnageait à la surface du bain métallique. C'est cette prévision originelle qui a fourni successivement la matière de tous les épanchements acides des temps géologiques. Elle n'a pas pu se renouveler, ce qui explique la rareté croissante des éruptions de cette nature, à mesure qu'on descend le cours des âges. Au contraire, la nappe basique, la plus lourde, a pu se renouveler et s'accroître *par le bas*, en vertu du progrès continu de la scorification du noyau, et en fournissant des produits de plus en plus chargés en métal, et principalement en fer.

« En dehors de cette notion, l'état des roches éruptives riches en silice demeurerait inexplicable. D'anciens sédiments, fondus après avoir été enfouis sous plusieurs kilomètres d'écorce, ne donneraient rien de semblable. Aucune preuve ne nous semble donc plus concluante en faveur de cette *coupellation naturelle* à laquelle Élie de Beaumont, et, après lui, M. Daubrée, ont toujours attribué la formation des pâtes éruptives. »

— Sur les roches éruptives de Pouzac (Hautes-Pyrénées). Note de M. Ch.-L. Frossard, présentée par M. Fouqué.

— Sur la structure des porphyres quartzifères du Forez. Note de M. U. Le Verrier, présentée par M. Fouqué.

— Études pétrographiques des gneiss de Ceylan et du district de Salem (présidence de Madras). Note de M. A. Lacroix, présentée par M. Fouqué.

— Sur les propriétés optiques de l'ambre naturel et de l'ambre faux. Note de MM. G. Weiss et A. Erckmann, présentée par M. Friedel.

« A l'étranger, on fabrique depuis quelque temps de l'ambre artificiel au moyen des déchets d'ambre naturel. L'imitation est si parfaite qu'à la douane on ne peut distinguer les objets en ambre vrai de ceux en ambre artificiel; et, comme les droits varient du simple au sextuple, on voit la fraude qui peut en résulter.

« En examinant des coupes d'ambre vrai, on voit qu'il jouit de la double réfraction; car une coupe interposée entre deux nicols à l'extinction rétablit la lumière. Cette lumière varie quand on fait tourner la coupe, et l'extinction persiste pour deux positions à 90° l'une de l'autre. L'ambre faux présente le même phénomène de double réfraction; seulement, au lieu d'avoir une teinte uniforme, on observe une apparence analogue à celle qui se produit dans les coupes de roches contenant des cristaux orientés dans différentes directions; cela tient à la structure de cet ambre, qui est probablement fabriqué avec de l'ambre naturel réduit en petits fragments et aggloméré par pression. Au point de vue pratique, il suffit d'examiner avec une loupe munie d'un analyseur un morceau d'ambre tel qu'un porte-cigares placé dans la lumière polarisée, pour immédiatement reconnaître s'il est vrai ou faux, à l'aide des caractères donnés plus haut. »

— M. Mascart informe l'Académie que différents observateurs signalent l'apparition, dans les environs de Paimbœuf, d'un bolide de dimensions considérables, qui s'est propagé du nord-ouest au sud-ouest.

— A 4 heures trois quarts, l'Académie se forme en Comité secret.

Séance du 25 février. — Les microbes ci-devant pathogènes n'ayant conservé, en apparence, que la propriété de végéter en dehors des milieux vivants, peuvent-ils récupérer leurs propriétés infectieuses primitives ? Note de M. A. Chauveau (suite).

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Secrétaire perpétuel, pour les sciences physiques, en remplacement de M. Pasteur, démissionnaire, et nommé, par un vote unanime de l'Académie, Secrétaire perpétuel honoraire.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 55,

M. Berthelot obtient	47	suffrages.
M. Bouchard	2	—
M. A. Milne-Edwards	2	—
M. Daubrée	1	—

Il y a trois bulletins blancs.

M. Berthelot, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

— MM. G. Vulliet-Durand et E. Genglaire adressent un mémoire « Sur le *cocaïmètre*, appareil destiné à reconnaître les fraudes de l'opium ». (Commissaires : MM. Friedel, Troost, Bouchard).

— M. E. Senet adresse une note sur la production d'un sulfure double de sodium et d'aluminium et d'un ferro-aluminium. (Renvoi à la section de chimie.)

— M. C. de Théotokis adresse, de Corfou, une note sur la direction des aérostats. (Renvoi à la commission des aérostats.)

— M. le Secrétaire perpétuel communique à l'Académie la lettre suivante, qu'il vient de recevoir de M. Mittag-Leffler :

« 18 février 1889.

« J'ai l'honneur de vous informer que M. Poincaré, votre confrère de l'Académie des « sciences, a obtenu le prix fondé par S. M. le Roi de Suède et de Norvège, pour être « décerné à l'occasion du soixantième anniversaire de sa naissance. Le mémoire cou- « ronné, qui a pour titre : « Sur le problème des trois corps et les équations de la « dynamique », comptera parmi les plus importantes productions mathématiques du « siècle et sera un nouveau titre à l'estime de tous les géomètres, que M. Poincaré s'est « déjà acquise par d'éclatantes découvertes.

« Une seconde récompense, consistant en une médaille d'or avec l'inscription *In sui « memoriam*, a été accordée par le Roi au mémoire de M. Appell, professeur à la Sor- « bonne, qui est intitulé : « Sur les intégrales des fonctions à multiplicateurs et leurs « applications au développement des fonctions abéliennes en séries trigonométriques. » « Ce beau et savant travail est l'œuvre d'un géomètre de premier ordre, et fera pareille- « ment un grand honneur à la science française.

« Les deux mémoires seront publiés dans le journal *Acta mathematica*, dont je suis « le rédacteur en chef, et qui est édité, comme vous savez, sous le patronage spécial du « Roi. Ils formeront ensemble le tome 13 de ce recueil, volume que j'espère pouvoir « vous offrir dès le mois d'octobre de cette année. Vous jugerez alors vous-même « l'importance de ces beaux travaux, que j'ai eu le plaisir de proposer au Roi, au nom « de la commission qu'il avait nommée, de vouloir bien couronner.

« Qu'il me soit permis, Monsieur le Secrétaire perpétuel, de rappeler que, dans un « discours prononcé aux obsèques de M. Bouquet, vous aviez présagé les résultats à « jamais mémorables du concours auquel le Roi de Suède et de Norvège, admirateur « éclairé des sciences mathématiques, avait convié tous les géomètres de l'Europe « (*Comptes rendus*, t. 101, p. 585). Ce sont deux savants français qui ont réalisé vos « prévisions, et je suis heureux d'avoir reçu l'honneur de vous l'annoncer au nom de « mon Auguste Souverain. »

— Sur quelques points de la théorie du sextant. Note de M. Gruey.

— Sur une question du calcul des probabilités. Lettre de M. F. Mayer à M. Bertrand.

— Remarques sur la conductibilité et le mode d'électrolyse des dissolutions concentrées d'acide sulfurique. Note de M. B. Bouty, présentée par M. Lippmann.

— Sur la mesure électro-chimique de l'intensité des courants. Note de M. A. Potier, présentée par M. A. Cornu.

— Sur l'influence réciproque de deux aimantations rectangulaires dans le fer. Note de M. Paul Janet, présentée par M. Lippmann.

— Sur les électrodes à gouttes de mercure. Note de M. W. Ostwald, présentée par M. Lippmann.

— Note rectificative concernant l'action de l'acide sulfureux sur les hyposulfites alcalins. Note de M. A. Villiers, présentée par M. Berthelot.

« J'ai décrit précédemment (*Comptes rendus*, t. 106, p. 851 et 1354), comme étant le sel de soude d'un nouvel acide oxygéné du soufre, un sel obtenu par l'action de l'acide sulfureux sur l'hyposulfite de soude, et auquel j'avais attribué la formule S^4O^8Na. J'ai reconnu depuis que je me suis trompé sur la composition de ce corps et qu'il renferme 2 équations d'hydrogène; de sorte que sa formule est $S^4O^8Na^2 = S^4O^6Na, 2\,HO$, c'est-à-dire celle d'un hydrate de tétrathionate de soude.

« Cette erreur est due à ce que les deux formules correspondent à des proportions de soufre et de sodium assez voisines :

	Trouvé.	Calculé pour S^4O^8Na.	Calculé pour $S^4O^8NaH^2$.
S	42,11	42,38	41,83
Na	14,90	15,13	15,03

et surtout à ce fait que le sel ne perd pas son eau d'hydratation dans le vide, et ne la perd que très lentement à 100°, ce qui me l'avait fait prendre pour un sel anhydre.

— Sur les sels de soude que l'on obtient en saturant l'acide phosphoreux par un excès d'alcali. Note de M. L. Amat, présentée par M. Troost.

— Sur la valence de l'aluminium. Note de M. Alphonse Combes, présentée par M. Friedel.

— Combinaison de la mannite avec les aldéhydes de la série grasse, acétal éthylique. Note de M. J. Meunier, présentée par M. Troost.

— Sur de nouveaux éthers neutres et acides des camphres. Note de M. Haller, présentée par M. Berthelot.

— Recherches sur la culture de la pomme de terre industrielle. Note de M. Aimé Girard, présentée par M. Schlœsing.

« L'Allemagne produit, chaque année, 4,000,000 d'hectolitres d'alcool, et c'est sur la saccharification de la pomme de terre que les trois quarts de cette production reposent.

« En France, la situation de la distillerie est différente; pour produire les 2,000,000 d'hectolitres que nos statistiques officielles accusent, celle-ci, aujourd'hui que les vins, cidres, etc., ne produisent plus que 100,000 hectolitres, doit importer de l'étranger plus de 2,500,000 quintaux de grains et surtout de maïs, détourner de nos sucreries 200,000 tonnes de betteraves, enlever enfin à la sucraterie 150,000 tonnes de mélasses.

« Cette différence profonde dans l'allure de deux industries dont le but (production d'alcool et de drêches) est identique, s'explique par la différence du rendement agricole et de la qualité de la pomme de terre, dans l'un et l'autre pays.

« Dans certaines parties de l'Allemagne, la culture de cette plante a été l'objet d'études approfondies, et dont les effets ont été tels que les rendements de 20,000 kilogrammes et 25,000 kilogrammes à l'hectare, avec des richesses de 17 à 18 pour 100 de fécule anhydre, y sont considérés comme normaux.

« En France, nous sommes loin de semblables récoltes; c'est exceptionnellement que nos rendements dépassent 10,000 kilogrammes à 11,000 à l'hectare, avec des richesses de 14 à 15 pour 100. L'infériorité de ces rendements ne saurait être attribuée ni au sol ni au climat; l'état arriéré de la culture de la pomme de terre en est seul responsable.

« L'amélioration de cet état constitue, au point de vue de la production de la matière alcoolisable par notre agriculture, un problème d'un haut intérêt, et c'est par la considération de cet intérêt que j'ai été conduit à entreprendre et à poursuivre, pendant quatre années, de 1885 à 1888, les recherches dont je résume ici les prémices.

« Les résultats auxquels la culture doit atteindre, si elle veut présenter ses pommes de terre en concurrence avec quelques-uns des produits que la distillerie française emploie, par exemple avec les maïs étrangers, peuvent être précisés à l'avance.

« Pour obtenir (à l'état de flegmes) un hectolitre d'alcool à 100°, la distillerie demande : d'un côté, 310 kilogrammes à 315 kilogrammes de maïs à 63-65 pour 100 d'amidon; d'un autre, 900 kilogrammes à 1,000 kilogrammes de pommes de terre à 17-16 pour 100 de fécule. A l'une et à l'autre de ces matières premières appartient naturellement une même valeur; celle-ci, aux cours moyens du maïs (13 francs les 100 kilogrammes), est de 40 francs à 41 francs; d'où, pour la pomme de terre alcoolisable, une valeur, dans le premier cas de 45 francs la tonne, dans le second de 40 francs, valeur que l'infériorité des drêches doit abaisser à 35 francs ou 40 francs.

« Si à la qualité se joint alors un rendement élevé, la culture devient franchement rémunératrice; une récolte de 20,000 kilogrammes à 25,000 kilogrammes assure au cultivateur une recette de 800 francs environ à l'hectare.

« Ces conditions de rendement et de richesse, on les peut exprimer plus simplement en calculant que, pour réaliser cette recette, la culture doit, par hectare, produire 4,000 kilogrammes de fécule anhydre.

« Pour reconnaître si une production aussi élevée peut être, dans notre pays, le fruit d'une culture régulière, je me suis d'abord, et avant toute étude théorique, placé au point de vue de la pratique.

« Dans deux terrains très différents, choisis l'un sur la ferme de la Faisanderie, à Joinville-le-Pont (Seine), l'autre sur le domaine de Clichy-sous-Bois (Seine-et-Oise), le premier relativement pauvre, le second riche au contraire, j'ai, en 1886, 1887 et 1888, soumis à une culture rationnelle de nombreuses variétés de pommes de terre, signalées comme propres aux travaux industriels, et provenant les unes de Saxe, les autres des Vosges et de l'Oise.

« A mes essais de culture, j'ai, suivant une marche prudente, donné une étendue progressivement croissante d'année en année; en 1886, les parcelles d'essai ne mesuraient que 1 are 20; en 1887, c'est à 5 ares que j'ai porté leur superficie, et en 1888, enfin, me plaçant dans les conditions de la grande culture, j'ai donné à l'une d'elles une étendue de 1 hectare, tandis que d'autres mesuraient 18 ares, 15 ares, 4 ares, etc.

« Je ne saurais, dans ce court résumé, détailler les nombreux résultats que m'ont fournis ces trois campagnes; on les trouvera dans mon mémoire complet, et je me contenterai de donner ici ceux qui se se rapportent à l'année 1888 :

Variétés.	Surfaces cultivées.	Poids récolté.	Teneur en fécule anhydre.	Rendement à l'hectare en tubercules.	Rendement à l'hectare en fécule anhydre.
Joinville-le-Pont.					
	ares	kil.		kil.	kil.
Richter's Imperator....	2	1759	18,4	44000	8096
Id.........	100	33185	17,6	33185	5808
Id.........	2	627	17,7	31350	5361
Red Skinned.........	2	580	17,4	29000	5046
Magnum bonum......	2	592	16,3	29600	4825
Gelbe rose...........	2	584	16,1	29200	4700
Aurora.............	2	636	14,7	31800	4675
Red Skinned.........	2	633	14,5	31650	4589
Alcool..............	2	476	17,4	23800	4141
Jeuxey.............	2	524	15,8	26190	4138
Idaho..............	2	521	15,8	26050	4116
Magnum bonum......	18	5464	16,3	24800	4042
Kornblum...........	4	952	16,3	23800	3879
Canada.............	2	514	14,9	25700	3839
Eos................	4	938	16,3	23500	3830

Variétés.	Surfaces cultivées.	Poids récolté.	Teneur en fécule anhydre.	Rendement à l'hectare en tubercules.	Rendement à l'hectare en fécule anhydre.
	ares.	kil.		kil.	kil.
Gelbe rose...........	15	3460	16,4	23050	3780
Aurélie.............	4	847	16,6	21200	3519
Infaillible...........	2	449	15,6	22450	3502
Fleur de pêcher.......	2	441	15,8	22050	3486
Daberche............	2	427	16,1	21350	3437
Jeuxey.............	15	3332	15,3	22200	3396
Rose de Lippe........	2	451	14,9	22550	3359
Van der Weer........	2	465	14,0	23250	3255
Boursier............	2	410	15,8	20500	3239
Chardon............	2	430	14,0	21500	3010
Total.........	200	58697			

Clichy-sous-Bois.

Richter's Imperator....	2,50	1026	19,5	41072	8000
Red Skinned.........	2,50	909	18,9	36380	6975
Jeuxey.............	2,50	826	18,1	33028	5981
Gelbe rose...........	2,50	676	18,1	27040	4898
Total.........	10,00	3437			

« L'enseignement que portent avec eux ces résultats est décisif. L'année 1888 a été mauvaise pour la récolte des pommes de terre, et cependant, en opérant sur des plants variés, j'ai pu, à Joinville, et comme produit de 2 hectares, passer à la bascule 58,697 kilogrammes de tubercules, et sur 1 hectare récolter plus de 33,000 kilogrammes de *richter's imperator*, riche à près de 18 pour 100 de fécule; sur vingt-neuf essais de culture, seize ont fourni plus de 4,000 kilogrammes de fécule anhydre à l'hectare et satisfont, par conséquent, aux conditions de rendement que j'ai précédemment énoncées.

« Ces résultats, venant s'ajouter aux résultats tout semblables que, malgré des différences marquées dans les conditions météorologiques, m'avaient donnés les campagnes de 1886 et 1887, apportent à la solution du problème que je m'étais proposé un caractère très net de généralité; les uns et les autres établissent, je crois, sans conteste la possibilité d'obtenir normalement, en France, des rendements élevés en tubercules riches; j'indiquerai bientôt les conditions culturales qui assurent ces rendements. »

— Du mécanisme de la mort des lapins transfusés avec le sang de chien. Note de M. G. Hayem, présentée par M. Charcot.

— La porphryte de Cavenac. Note de MM. P. de Rouville et Auguste Delage, présentée par M. Fouqué.

— Sur quelques roches porphyriques de Forez. Note de M. V. Leverrier, présentée par M. Fouqué.

— Un groupe d'assises représentant l'époque de transition entre les temps quaternaires et les temps modernes. Note de M. Ed. Piette.

— M. Janssen présente à l'Académie, de la part de M. Holden, directeur de l'observatoire du mont Hamilton, *Lick Observatory*, un positif sur verre de la photographie de la couronne, prise pendant l'éclipse totale du 1er janvier dernier par les soins de l'expédition dirigée par M. Holden. M. Janssen fait remarquer la perfection extrême de cette photographie et combien des documents aussi parfaits seront utiles pour la discussion des phénomènes.

Séance du 4 mars. — M. le Ministre de l'Instruction publique adresse une ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection, faite par l'Académie, de M. Berthelot, à la place laissée vacante par la démission de M. Pasteur, nommé secrétaire perpétuel honoraire.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. Berthelot prend place au Bureau.

— M. A. Cornu offre à l'Académie la collection des publications de notre regretté confrère, M. Tresca, recueillies et mises en ordre par ses fils, MM. Alfred, Edouard et Gustave Tresca. Cette collection forme onze volumes.

— M. Berthelot présente à l'Académie un nouvel ouvrage qu'il vient de publier, sous le titre : « Introduction à l'étude de la chimie des anciens et du moyen âge ». Un volume grand in-8°, avec 45 photogravures, chez M. G. Steinheil, éditeur.

— Sur la reproduction artificielle des halos et les cercles parhéliques. Note de M. A. Cornu.

« Le phénomène des halos est dû, comme on sait, à la réfraction des rayons du soleil ou de la lune à travers des prismes de glace flottant dans l'atmosphère : la forme circulaire de la ligne d'intensité maximum provient de ce que les prismes sont orientés d'une manière fortuite et de ce que les faisceaux réfractés ne peuvent dépasser la déviation minimum newtonienne.

« ... Brewster a reproduit les halos en regardant le soleil à travers un verre recouvert « d'une cristallisation d'alun (*Traité de la lumière*, par J.-F.-W. Herschel, traduction « française, t. II, p. 430).

« L'expérience de Brewster est assez difficile à réaliser lorsqu'on veut obtenir une imitation fidèle du phénomène : en effet, quand on fait cristalliser une solution d'alun sur une lame de verre, les cristaux se développent de préférence parallèlement à la lame et à une face de l'octaèdre : ils n'offrent donc pas l'orientation fortuite requise pour la reproduction exacte du phénomène naturel.

« J'ai obtenu un meilleur résultat en déposant avec un blaireau sur une lame de verre une poussière cristalline d'alun de potasse obtenue en agitant, pendant le refroidissement, une solution saturée à chaud : on sépare les cristaux en filtrant la liqueur par petites portions, et on les dessèche avec soin. J'ai pu ainsi obtenir la trace de trois cercles ou halos, concentriques à la source lumineuse et à peu près équidistants : malheureusement leur éclat est très faible. Une mesure approximative, exécutée avec des épingles piquées sur un carton, a donné pour les demi-diamètres respectifs de ces halos les valeurs : 18° 1/4, 29° 1/2 et 40°-45°. »

— Des plaques chondroïdes des tendons des oiseaux, par M. L. Ranvier.

— Sur la tempête des 11, 12, 13 mars dernier, aux Etats-Unis, par M. H. Faye.

— L'Académie procède à la nomination de commissions de prix, chargées de juger les concours de l'année 1889.

— M. G. Faurie soumet au jugement de l'Académie une note relative à la préparation de l'aluminium et de ses alliages. (Renvoi à la section de chimie.)

— M. Bouquet de la Grye fait hommage à l'Académie, pour la Bibliothèque de l'Institut, des cartes publiées depuis le 1er janvier 1889 par le service hydrographique de la marine.

— Sur la rectification complète du sextant. Note de M. Gruey.

— Les transformations isogonales en mécanique. Note de M. E. Goussat, présentée par M. Darboux. Remarque sur la communication précédente par M. G. Darboux.

— Sur la séparation du zinc et du cobalt. Note de M. H. Baubigny, présentée par M. Troost.

— Observations sur la saccharification par la diastase. Note de M. L. Lindet, présentée par M. Friedel.

« Le dédoublement de l'amidon en maltose et en dextrines sous l'influence de la diastase n'est pas le seul phénomène dont il faille tenir compte pendant la saccharification. Ce phénomène est toujours accompagné, en effet, d'une réaction secondaire, pendant laquelle la diastase attaque les dextrines et les transforme en maltose. Mais cette réaction n'est jamais complète ; elle s'arrête quand il y a dans la liqueur une proportion déterminée de maltose, qu'elle ne peut dépasser, comme si ce maltose faisait obstacle à toute saccharification ultérieure des dextrines.

« Payen, à qui l'on doit cette remarque (1), a montré que cet obstacle n'est que passager, et que si l'on fait disparaître le maltose par la fermentation alcoolique, on voit, au fur et à mesure de cette disparition, la diastase, devenant libre pour ainsi dire, produire de nouveau du maltose aux dépens des dextrines.

C'est sur ce fait que l'industrie de l'alcool de grains et de pommes de terre, qui met en fermentation des moûts saccharifiés par le malt, contenant, par exemple, 2/3 de maltose et 1/3 de dextrines, se base pour obtenir à l'état d'alcool la presque totalité de l'amidon que la graine ou le tubercule renfermait.

« Cette théorie a été mise en doute par O'Sullivan (2), qui a semblé dire que la saccharification de la dextrine est produite par l'action simultanée de la diastase et de la levure de bière. Elle a été encore contestée par Kjeldahl (3), qui a prétendu que cette action tardive de la diastase pendant la fermentation n'est pas due à l'élimination du sucre, et que, en abandonnant à elle-même une trempe pendant un temps suffisamment long, la saccharification atteindrait les mêmes limites que dans le cas où la trempe serait soumise à la fermentation.

« Ces contradictions m'ont engagé à chercher dans l'emploi de la phénylhydrazine, comme réactif permettant de précipiter le maltose à l'état de phénylmaltosazone insoluble, une nouvelle confirmation de la théorie de Payen. Le maltose une fois disparu, la diastase reprend son activité et saccharifie les dextrines.

« Il faut donc bien admettre que l'accumulation du maltose dans un moût cause l'arrêt de la saccharification même. Que le maltose disparaisse à l'état d'alcool ou d'acide carbonique ou qu'il disparaisse à l'état de composé phénylhydraziné insoluble, la diastase reprendra son action saccharifiante vis-à-vis des dextrines. »

— Sur de nouveaux éthers neutres et acides des camphols, phtalates. Note de M. A. Haller, présentée par M. Berthelot.

— Effets généreaux des substances produites par le *Bacillus heminecrobiophilus* dans les milieux de culture naturels et artificiels. Note de M. S. Arloing, présentée par M. A. Chauveau.

— Sur la structure de l'épiderme chez les serpuliens. Note de M. Albert Soulier, présentée par M. de Quatrefages.

— Sur la formation des anthérozoïdes des hépatiques, des mousses et des fougères, par M. Léon Guignard.

— Influence des substances minérales sur la structure des végétaux. Note de M. Henri Jumelle.

« *Conclusion.* — L'absence de sels modifie notablement la structure de la plante ; mais ces modifications paraissaient dues, en grande partie, moins à l'absence même de sels qu'à la diminution d'eau de constitution qui en résulte. »

— Examen des roches houillères à *Bacillarites* Stur. Note de M. Stanislas Meunier.

— Le genre amphion (Pander), à Cabrières (Hérault). Note de M. de Rouville, présentée par M. Hébert.

---

(1) Payen, *Annales de physique et de chimie*, 4e série, t. 4, p. 286.
(2) O'Sullivan, *Société chimique*, t. 32, p. 493.
(3) Kjeldahl, *Travaux du laboratoire de Carlsberg*, p. 148, 1879.

— L'ouragan du 7 au 9 février 1889, à Prague. Note de M. Ch.-V. Zenges, présentée par M. Janssen.

— A 4 heures 1/4, l'Académie se forme en Comité secret.

Séance du 11 mars 1889. — M. le président annonce à l'Académie, la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. Charles Martins, correspondant de la section d'économie rurale, décédé à Paris, le 8 mars 1889.

Nous avons connu M. Martins depuis le jour où il remplaçait avec tant de succès M. Richard dans sa chaire de botanique à la Faculté de médecine, dont nous suivions le cours. Jamais nous n'avons connu un savant ayant plus d'ardeur, la botanique était pour lui une passion ; aussi M. Richard l'avait-il pris en grande affection et se faisait-il, souvent malade, remplacer par lui, dans son cours.

M. Martins, très apprécié, ne tarda pas à obtenir au concours, la chaire de botanique de la faculté de Montpellier. Il y organisa le jardin de botanique d'une manière admirable. Il l'avait pris dans une telle affection qu'il ne voulut plus le quitter et refusa plusieurs fois de revenir à Paris où on lui offrait une chaire et un fauteuil à l'Institut. Mais il refusa toujours, ne voulant pas quitter ses relations si agréables, ni se séparer de ce qui faisait sa joie de tous les jours.

— M. Hermite annonce à l'Académie la perte considérable que la science vient de faire dans la personne de M. Angelo Genocchi, président de l'académie des sciences de Turin, décédé à l'âge de 71 ans, le 7 mars.

« Le géomètre éminent et l'homme de bien, dont la vie entière a été consacrée à l'étude, laisse les plus profonds regrets à ses amis et à tous ceux qui l'on connu. L'Italie, où l'analyse est cultivée avec éclat, conservera à jamais le souvenir de l'impulsion que M. Genocchi y a donnée aux mathématiques par son enseignement comme par ses nombreux et excellents travaux, où l'érudition s'alliait à une science profonde et qui, depuis longtemps, lui avaient acquis l'estime et la sympathie des géomètres. »

— Sur la résolvante de Galois dans la division des périodes elliptiques par 7. Note de M. G. Halphen.

— L'eau oxygénée et l'acide chromique, nouvelles expériences. Note de M. Berthelot.

« Dans les expériences que j'ai communiquées à l'Académie sur les réactions entre l'acide chromique et l'eau oxygénée (1), j'ai établi que ces réactions avaient lieu même avec le bichromate de potasse, et que ce sel possédait la faculté de décomposer peu à peu une dose illimitée d'eau oxygénée, en se retrouvant lui-même à la fin sans altération. J'ai attribué cette réaction illimitée à la formation d'un composé intermédiaire, sans cesse détruit et sans cesse régénéré, j'usqu'à l'accomplissement de la décomposition (p. 161). C'est ce composé que mes expériences nouvelles tendent à manifester.

« Pour le mettre en évidence, j'ai pensé qu'il convenait d'essayer de saisir la réaction dans cet état transitoire, où le retour à l'état primitif n'est pas encore accompli. A cet effet, on peut, par exemple, mélanger la solution de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K =$ 4 litres), avec son volume d'une solution d'eau oxygénée ($HO^2 = 17$ grammes dans 1 litre). La liqueur se fonce en brun intense, et une effervescence, avec dégagement d'oxygène, se développe presque aussitôt, sans qu'il apparaisse d'ailleurs trace d'acide perchromique bleu. Si l'on attend quelque temps, la liqueur s'éclaircit et revient à son état initial, en ce qui touche le bichromate. Mais, cette fois, j'ai pris soin d'ajouter à la liqueur, aussitôt et sans aucun délai, un excès d'ammoniaque étendue. Il se forme alors un précipité jaune chamois, lequel renferme à la fois de l'eau oxygénée, du sesquioxyde de chrome et de l'acide chromique (ce dernier neutralisé en raison de la présence de l'ammoniaque) : c'est précisément le composé dont j'avais admis l'existence temporaire

(1) *Moniteur scientifique*, mars, p. 358, séance du 28 janvier 1889.

et qui sert de pivot à la transformation, l'eau oxygénée qu'il renferme suroxydant à mesure l'oxyde de chrome, de telle façon que ce dernier revienne en totalité à son état initial d'acide chromique. Ce précipité se dépose assez rapidement : on décante la liqueur surnageante, dès que la chose est devenue praticable ; on la remplace par de l'eau distillée, et l'on répète ces lavages par décantation, dans le plus court délai possible ; les excès d'ammoniaque et de chromate solubles sont ainsi éliminés rapidement.

« On poursuit les lavages avec de l'eau distillée. En les exécutant, on observe que les liqueurs, incolores ou peu colorées dans les premiers moments où l'on verse une eau nouvelle sur le précipité, se recolorent promptement en jaune, en même temps qu'il se dégage des bulles d'oxygène. En d'autres termes, le précipité est instable et régénère sans cesse un chromate neutre soluble (de potasse ou d'ammoniaque) et de l'oxygène libre : c'est donc un sel basique, renfermant de l'acide chromique (neutralisé) et de l'oxyde de chrome, associés à l'eau oxygénée, dans l'état d'une combinaison insoluble.

« Cette régénération se reproduit sans cesse au cours des lavages, pendant plusieurs jours, tandis que le volume du précipité diminue continuellement. Lorsqu'il a été amené à un état tel qu'il ne change plus que très lentement et ne recolore plus d'une manière appréciable les eaux de lavage, son poids est tellement réduit qu'il ne représente plus guère que le milième du poids du bichromate primitif (0 gr. 09 pour 7 gr. 4, d'après pesées). L'analyse quantitative d'un tel précipité offre des difficultés très grandes ; mais il est facile d'y constater qualitativement, même sous son poids réduit, l'existence simultanée de l'acide chromique, de l'oxyde de chrome et de l'eau oxygénée. Il suffit même d'y ajouter de l'acide chlorhydrique extrêmement étendu pour le dissoudre aussitôt et à froid, en développant la coloration bleue de l'acide perchromique (isolable par l'éther). Il est certain d'ailleurs que le rapport entre l'oxygène et le chrome, et par conséquent entre l'eau oxygénée et l'oxyde de chrome, n'est plus le même dans le composé final que dans le précipité primitif, puisque le système a dégagé une certaine dose d'oxygène libre pendant sa conservation. C'est présisément là ce qui empêche l'oxyde de chrome de repasser entièrement à l'état d'acide chromique, comme il le fait dans la liqueur primitive, non additionnée d'ammoniaque ; ou bien encore, après cette addition, lorsque la liqueur n'est pas séparée par décantation du précipité. J'avais conclu de cette régénération totale que le composé intermédiaire qui brunit la liqueur primitive, devait renfermer l'oxyde de chrome et l'eau oxygénée, dans des rapports tels que la dose d'oxygène y fût la même :



$$n\,CrO^3,\quad Cr^2O^3 + 3\,HO^2.$$

Pendant le lavage, ces rapports sont changés, puisqu'une partie de l'eau oxygénée perd son oxygène à l'état libre. Mais on n'en retrouve pas moins, même dans l'état final du précipité, ses composants initiaux, à la vérité dans une proportion différente.

« Un composé de même teinte, analogue ou identique, s'obtient lorsqu'on délaye à froid dans la potasse, avec addition d'eau oxygénée, de l'oxyde de chrome pur, mais récemment précipité ; dans cette condition, l'acide chromique apparaît aussitôt, conformément aux indications de M. Ad. Carnot : si l'on abandonne le mélange à lui-même, tout se dissont au bout de quelque temps, avec formation de chromate de potasse. Mais la régénération de ce sel est précédée par l'apparition d'un précipité jaunâtre et intermédiaire, qui subsiste pendant un certain temps.

« En présence de l'ammoniaque, à froid, l'eau oxygénée ne détermine que très lentement la suroxydation de l'oxyde de chrome pur par l'eau oxygénée ; bien que la réaction s'opère rapidement à chaud. Aussi, lorsqu'on opère à froid, l'oxyde de chrome conserve-t-il, au moins pendant un certain temps, sa teinte originaire.

« Enfin, si l'on délaye de l'oxyde de chrome, précipité et lavé par décantation à froid, dans une solution de bichromate de potasse, avec addition d'eau oxygénée, le précipité se colore en jaune, d'une façon pareille. En y ajoutant de la potasse, tout se

dissout et la liqueur acquiert d'abord une coloration verdâtre, d'apparence analogue à celle qui se manifeste peu à peu lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée et de la potasse à une dissolution de chromate de potasse neutre. Dans un cas comme dans l'autre, cette nuance spéciale disparaît à la longue, avec destruction totale de l'eau oxygénée et réapparition complète du chrome sous forme de chromate.

« Toutes ces observations concourent à préciser le phénomène et à démontrer l'existence et la constitution générale du composé intermédiaire, qui sert de pivot à la métamorphose. »

— Des organes céphaloïdes des tendons des oiseaux, par M. L. Ranvier.

— Observations actinométriques, faites en 1888 à l'observatoire de Montpellier. Note de M. A. Crova.

« Ces observations confirment les lois générales que nous avions données dès le début de nos recherches actinométriques : les époques des maxima et des minima varient un peu avec les circonstances météorologiques, mais *le grand maximum a lieu toujours au printemps*; la radiation se déprime en été; le maximum secondaire de l'automne est, cette année, plus faiblement accusé au mois de septembre, puis l'intensité diminue jusqu'à l'hiver. »

— M. A. Cayley, correspondant de la section d'astronomie, fait hommage à l'Académie du premier volume de la collection de ses *Mémoires mathématiques*, imprimée à Cambridge. Ce premier volume contient une série de 100 mémoires, insérés dans divers recueils scientifiques, de 1841 à 1851.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination des commissions de prix, chargées de juger les concours de l'année 1889.

— Sur les taches du soleil. Lettre de M. Spierer à M. H. Faye.

— Sur la détermination de la valeur du tour de la vis d'ascension droite d'un instrument méridien, par les observations d'étoiles équatoriales ou d'étoiles circompolaires. Note de M. G. Rayet, présentée par M. Wolf.

— Sur un théorème arithmétique. Note de M. R. Lipschitz. (Extrait d'une lettre adressée à M. Hermite.)

— Sur un problème de la théorie des surfaces. Note de M. L. Raffy, présentée par M. Darboux.

— Sur le caractère auquel se reconnaît l'équation différentielle d'un système géodésique. Note de M. R. Liouville, présentée par M. Darboux.

— Recherches sur les surfaces qui sont en même temps lieux de coniques et enveloppes de cônes du second degré. Note de M. Blutel, présentée par M. Darboux.

— Calcul direct des termes d'une réduite de rang quelconque d'une fonction continue périodique. Note de M. M. d'Ocagne, présentée par M. Poincaré.

— Sur la théorie de la déformation infiniment petite d'un milieu. Extrait d'une lettre de M. Eugène Beltrami à M. Maurice Lévy.

— Sur le jaugeage automatique d'une rigole d'alimentation. Note de M. H. Parenty, présentée par M. Haton de la Goupillière.

— Sur les transformations et l'équilibre en thermo-dynamique. Note de M. Gouy.

— Relation entre le pouvoir rotatoire magnétique et l'entraînement des ondes lumineuses par la matière pondérable. Note de M. A. Potier, présentée par M. A. Cornu.

— Emploi du sulfite de soude en photographie comme révélateur. Note de M. Paul Poizé, présentée par M. Mascart.

« Dans une précédente communication sur l'emploi du sulfite de soude en photographie, j'indiquais que les résultats obtenus par une dissolution de sulfite de soude et d'acide pyrogallique, comme bain révélateur, pouvaient être dus à l'action de l'acide

sur le sulfite ou à celle de l'acide sur le carbonate que pouvait contenir le sulfite; de nouvelles recherches ont permis de résoudre la question.

« L'analyse d'un grand nombre de sulfites commerciaux *vendus comme purs* montrant que ce corps est toujours accompagné de carbonate provenant du mode de fabrication, j'ai opéré avec un sulfite spécialement préparé et ne contenant pas trace de carbonate de soude. J'ai constaté qu'une dissolution de ce sulfite à 25 pour 100 et additionnée de 1 gramme à 1 gr. 5 d'acide pyrogallique pour 100 centimètres cubes développait l'image photographique dans les conditions normales. Le développement est plus lent qu'avec les bains ordinaires, ou avec les dissolutions de sulfites commerciaux contenant du carbonate; mais, avec le temps, l'image acquiert toujours l'intensité voulue. J'ai vérifié par un grand nombre d'expériences que ce révélateur ne produit jamais le voile qui se développe avec les bains ordinaires par l'action prolongée du carbonate sur les plaques manquant de pose. Des épreuves faites dans des conditions de lumière exceptionnellement mauvaises ont pu rester huit et neuf heures dans le bain sans se voiler ni se décoller. Le bain de sulfite de soude et d'acide pyrogallique peut servir à développer successivement plusieurs plaques. Il se conserve sans altération, si on le maintient à l'abri de l'air dans des flacons bouchés. Je me suis servi de bains ayant cinq mois d'existence, qui s'étaient à peine colorés et qui avaient conservé toute leur vigueur, quoique ayant déjà développé huit et dix plaques.

« Au point de vue pratique, il résulte d'un grand nombre d'expériences : 1° qu'avec les sulfites commerciaux il y a toujours avantage à prendre comme bain révélateur une dissolution de sulfite de soude à 25 pour 100, additionnée de 1 gr. 5 d'acide pyrogallique pour 100 centimètres cubes; 2° qu'il n'y a lieu d'ajouter de carbonate que lorsque l'on constatera que le développement est trop lent et qu'on voudra l'activer. »

— Sur un petit appareil portatif pour la production facile et sans danger de l'éclair magnétique. Note de MM. Ad. Guébhard et P. Ranque, présentée par M. Lippmann.

— Sur les éthers monochloroacétoacétiques α et γ. Essai de synthèse de l'acide citrique. Note de MM. A. Haller et A. Held.

— Recherches sur l'australine. Note de MM. Ph. Barbier et J. Hilt.

— De l'influence du thiophène et ses homologues sur la coloration des dérivés de la benzine et ses homologues. Note de M. A. Bidet, présentée par M. Schützenberger.

« La nitrobenzine, préparée avec de la benzine même cristallisable, présente toujours, après plusieurs distillations, une teinte jaunâtre qui, sous l'influence de la lumière, devient de plus en plus foncée.

« Les résultats sont tout différents si l'on emploie de la benzine privée de thiophène, et, dans ce cas, dès la première distillation, la nitrobenzine obtenue ne possède qu'une légère teinte jaune verdâtre, ne se modifiant plus au contact des rayons lumineux. L'addition d'un simple cristal de mononitrothiophène redonne à la benzine nitrée pure les propriétés de la nitrobenzine ordinaire.

« On peut faire subir à la benzine nitrée impure diverses purifications et arriver à un produit devenu inaltérable. Ainsi, en employant une sorte de tube de Faraday dont l'une des branches contenant quelques centimètres cubes de nitrobenzine est soumise à une température d'environ 60°, tandis que l'autre branche reste à la température ordinaire, on voit se former peu à peu, au sommet de la courbure, des gouttelettes qui se rassemblent ensuite sous forme d'un liquide incolore; le nitrothiophène, moins volatil, reste sans doute dans la portion non distillée.

« On peut aussi se servir de la méthode des cristallisations répétées; la matière colorante s'accumule dans la partie liquide et les cristaux de nitrobenzine, devenant de plus en plus blancs, fournissent un liquide presque incolore.

« Enfin, comme troisième méthode, dissolvons la nitrobenzine impure dans l'acide sulfurique et chauffons légèrement; la solution prend une teinte rouge (fait qui ne s'observe pas lorsque le produit est pur), puis, si nous précipitons par l'eau, la benzine nitrée se sépare très faiblement colorée, tandis que le liquide aqueux conserve une

teinte jaune, passant à l'orangé en présence des alcalis. En répétant plusieurs fois l'expérience, on obtient une nitrobenzine de moins en moins colorée, même absolument incolore, vue à travers deux faces parallèles ou aux lumières artificielles, et ne présentant par réflexion à la lumière du jour qu'une nuance verdâtre peu marquée.

Le toluène, privé du thiotoluène qu'il renferme par les procédés qui servent à la purification de la benzine, fournit des dérivés nitrés ayant, au point de vue de la couleur, des propriétés identiques à celles de la nitrobenzine pure.

« Il est à remarquer aussi que tous ces corps nitrés purifiés ont une odeur beaucoup plus agréable que les produits ordinaires.

« Les résultats que je viens de signaler à propos des dérivés nitrés se retrouvent aussi pour des corps de fonction différente. Ainsi, du phénol préparé au moyen d'un sulfone privé de composés thiophéniques peut s'obtenir sous forme de belles aiguilles complètement incolores, ne prenant plus de teinte soit jaune, soit rouge, même après plusieurs mois d'exposition en pleine lumière.

« Nous pouvons aussi transformer en amines les composés nitrés purs, et alors l'aniline ou la toluidine n'acquièrent plus cette teinte rouge brun foncé que présentent toujours les produits ordinaires au bout d'un certain temps; on constate seulement que ces amines purifiées, d'abord incolores après distillation, prennent au bout de quelques jours une couleur jaune qui désormais reste invariable au contact des rayons lumineux.

« Cette faible téinte est due probablement à des traces d'amidothiophène, indiquant par là même que le corps initial renfermait encore des quantités très minimes de thiophène. C'est même une réaction beaucoup plus sensible que celle de l'isatine. En effet, si l'on arrêtait la purification de la benzine au moment où l'on n'observe plus la coloration bleue avec l'isatine, on obtiendrait par la suite une nitrobenzine devenant jaune, et l'aniline qui en est dérivée prend la teinte brune caractéristique. Il faut donc pousser beaucoup plus loin le traitement des carbures à l'acide sulfurique, si l'on veut obtenir des produits purs.

« Enfin, l'aniline, l'ortho et la paratoluine, privées de composés thiophéniques, étant dans une proportion convenable pour former de l'aniline pour rouge, ne donnent plus que des traces de fuchsine par la condensation au moyen de l'acide arsénique sirupeux. Ces mêmes amines, provenant de dérivés nitrés purs, mais auxquels on a ajouté du nitrothiophène avant la réduction, fournissent par la condensation une matière colorante rouge, absolument comme le ferait l'aniline pour rouge ordinaire.

« Je continue d'étudier l'influence particulière du thiophène ou de ses homologues sur le rendement et la couleur des matières colorantes, obtenues par la condensation des amines aromatiques » (1).

— Sur les propriétés fertilisantes des eaux du Nil. Note de M. A. Muntz.

« J'ai démontré précédemment que les eaux du Nil ne doivent aux nitrates qu'elles renferment qu'une faible partie de leurs propriétés fertilisantes; c'est principalement dans le limon, comme on l'avait toujours pensé, que se trouvent contenus les principes auxquels on doit les récoltes abondantes qui caractérisent la plaine d'Égypte. J'ai continué mes études sur le bienveillant conseil de M. Antoine d'Abbadie.

« Pour déterminer les matières utiles que ces eaux apportent à la végétation, il faut les considérer au double point de vue de l'irrigation et du colmatage, en tenant compte, pour l'irrigation, des principes dissous; pour le colmatage, des matières en suspension.

« L'eau du Nil, prise au Caire à l'époque de la crue, le 6 septembre 1888, contient, par mètre cube, en dissolution :

	gr.		gr.
Azote à l'état de nitrate........	1,07	= Acide nitrique.......	4,10
Acide phosphorique............	0,40		
Potasse.....................	3,66		
Chaux.......................	48,00		

(1) Ce travail a été fait à l'École de physique et de Chimie.

« C'est donc une eau d'irrigation de bonne qualité, avec une teneur en potasse assez élevée.

« La même eau, prise au milieu du Grand Nil, à $0^{m},60$ de profondeur pendant la crue de septembre, le niveau étant à 5 mètres au-dessus de l'étiage, contient en suspension, par mètre cube, 2 kil. 3 de limon. Cette proportion varie en général entre 1 kil. 7 et 2 kil. 5; elle est, en moyenne, de 2 kil. 2.

« Ce limon est formé essentiellement par des silicates hydratés d'alumine, de fer et de potasse, constituant une argile mélangée de carbonate de chaux et de matière organique.

« Il contient pour 100 :

Silice	53,07
Alumine	14,57
Oxyde de fer	10,21
Potasse	6,67 (1)
Magnésie	1,07
Carbonate de chaux	3,13
Acide phosphorique	0,19
Matières organiques	2,84 (2)
Eau combinée	7,41

» Ce limon est donc particulièrement riche en potasse; la chaux qu'il renferme, et qui y existe presque entièrement à l'état de carbonate, atténue la compacité de l'argile et lui donne les propriétés des terres arables. Le calcaire rend possible aussi la nitrification de la matière organique et, par suite, l'utilisation de l'azote qui y est renfermé.

« Les chiffres que j'ai obtenus diffèrent notablement de ceux des observateurs qui ont examiné avant moi ces limons, et surtout de ceux de Voelcker, généralement cités. Cet auteur signale, dans ces limons, de grandes quantités de matières organiques, atteignant 15 pour 100. Son erreur tient à ce qu'il se bornait à les doser par la perte au feu, comptant ainsi comme matière organique toute l'eau combinée des silicates.

« L'analyse physique, effectuée au moyen du procédé classique de M. Schlœsing, donne les résultats suivants :

Gros sable	0,0
Débris organiques grossiers	0,0
Sable fin	39,6
Argile	55,2
Carbonate de chaux	3,1
Acide humique	0,9

« Si le carbonate de chaux était absent, une terre aussi argileuse ne serait pas susceptible d'être cultivée; le calcaire coagule l'argile, la matière organique diminue sa compacité, ainsi que l'a montré M. Schlœsing; ces deux agents permettent au limon de former des sols ayant l'ameublissement nécessaire pour être travaillés et pour porter des récoltes.

« Ce n'est pas seulement à la proportion des éléments utiles qu'il renferme que ce limon doit ses propriétés fertilisantes, mais encore à l'extrême finesse des particules qui le composent. Cette finesse augmente la surface sous laquelle les principes utiles se présentent aux agents dissolvants du sol et à l'action des racines; elle les met rapidement, sinon immédiatement, à la portée des végétaux.

« En envisageant l'eau du Nil dans son ensemble, au moment de la crue de septembre, on obtient les résultats suivants pour 1 mètre cube :

---

(1) Dont soluble dans les acides 0,31.
(2) Contenant azote 0,11.

	En dissolution.	En suspension.
	gr.	gr.
Azote	1,07	3,00
Acide phosphorique	0,40	4,10
Potasse	3,66	150,00
Chaux	48,00	70,50

« Ces chiffres montrent que le limon fait l'apport de beaucoup le plus important en éléments fertilisants, et que c'est le colmatage opéré par les crues qui doit être regardé comme la cause principale de la fertilité ininterrompue de la vallée du Nil. »

— Sur la combbustion lente de certaines matières organiques. Note de M. Schlœsing fils, présentée par M. Duclaux.

— Sur la vaccination contre la morve. Note de M. I. Straus, présentée par M. Chauveau.

— Effets locaux zymotiques des substances solubles contenues dans les cultures du *Bacillus heminecrobiophilus*. Note de M. S. Arloing, présentée par M. A. Chauveau.

— L'appareil à venin des poissons. Note de M. A. Bottarel, présentée par M. Milne-Edwards.

— Sur les homologies de différents organes du taret. Note de M. A. Menégaux, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur la genèse des tumeurs bactériennes du Pin d'Alep. Note de M. Paul Vuillemin.

— Sur les phénomènes de contact de la granulite et des gneiss pyroxéniques à wernérite de la Loire-Inférieure. Note de M. A. Lacroix, présentée par M. Fouqué.

— Recherches sur la culture de la pomme de terre industrielle. Note de M. Aimé Girard, présentée par M. Schlœsing.

« Les causes qui déterminent l'abondance des récoltes de pommes de terre et leur richesse en fécule sont nombreuses.

« En dehors des conditions météorologiques, il y faut compter la profondeur des labours, l'emploi d'engrais appropriés, la date de la plantation, sa régularité, l'espacement des plants, etc. Au cours de mes recherches, j'ai précisé l'influence de ces diverses causes, mais j'ai reconnu aussi que leur importance ne saurait être comparée à celle que possède le choix du plant.

« Bien des recherches ont été faites à propos de ce choix; elles ne paraissent pas avoir donné de résultats décisifs. C'est, en effet, et presque exclusivement de la grosseur du plant que les expérimentateurs se sont jusqu'ici préoccupés, en y rattachant quelquefois la considération du nombre d'yeux portés par chaque tubercule, alors qu'à ce choix doit intervenir surtout l'appréciation des qualités héréditaires des sujets.

« Prévoyant l'importance prépondérante de ces qualités et après avoir, par une première culture comprenant 1500 tubercules de poids sensiblement égal, reconnu que, malgré cette égalité, la récolte peut varier de 0 kil. 500 à 2 kilogrammes par sujet, j'ai adopté un mode expérimental nouveau.

« Pour établir la puissance productive des tubercules de différentes grosseurs, j'ai, pour dix variétés différentes, récolté, en 1886, un certain nombre de pieds dont chacun a été, séparément, conservé jusqu'à la plantation de 1887. Chaque pied a constitué alors une culture indépendante; tous les tubercules qu'il avait fournis ont été pesés et cultivés côte à côte; à l'automne, la récolte de chacun d'eux a été pesée à son tour.

« J'ai ainsi reconnu que, pour chaque sujet, les tubercules étant rangés en série croissante d'après leur poids, les petits, malgré une puissance productive quelquefois énorme, donnent des récoltes inférieures, tandis qu'au delà se rencontre une zone comprenant les moyens et les gros, et dans laquelle les récoltes, sauf quelques anomalies, ne varient que dans des limites rapprochées.

« C'est ainsi, par exemple, qu'on voit, pour un pied de Jeuxey composé de vingt tubercules pesant depuis 5 grammes jusqu'à 176 grammes, les neuf plus petits (de 5 grammes à 51 grammes) donner des récoltes variant de 0 kil. 158 à 0 kil. 725, tandis que les neuf tubercules suivants (de 56 grammes à 100 grammes) donnent des récoltes toutes comprises entre 1 kil. 155 et 1 kil. 685.

« De même, pour un pied de gelbe rose, composé de 17 tubercules pesant depuis 6 grammes jusqu'à 164 grammes, on voit les six plus petits (6 grammes à 40 grammes) donner des récoltes variant de 0 kil. 265 à 0 kil. 765, tandis qu'au delà 9 tubercules consécutifs (42 grammes à 93 grammes) donnent des récoltes toutes comprises entre 0 kil. 900 et 1 kil. 360.

« Les tubercules de faible poids, en un mot, malgré leur énergie productive, rendent peu; les tubercules moyens, c'est-à-dire ceux de 55 grammes à 75 grammes, pour la Jeuxey, ceux de 40 grammes à 60 grammes pour la gelbe rose, ont un rendement comparable à celui des tubercules gros, c'est-à-dire pesant de 75 grammes à 100 grammes pour la Jeuxey, de 60 grammes à 90 grammes pour la gelbe rose.

« Dix essais tout semblables ont, avec d'autres variétés, abouti aux mêmes résultats.

« Si donc, dans le choix du plant, le cultivateur doit rejeter les tubercules petits, il est inutile qu'il recherche les gros; les moyens lui donneront, à moindres frais, une récolte aussi belle.

« Renouvelés en 1888, sur une échelle plus grande, les essais qui précèdent m'ont permis d'établir sans conteste les qualités héréditaires des sujets; c'est en comparant le rendement de tubercules de même poids provenant de pieds les uns forts, les autres faibles, que j'y suis parvenu.

« Les données si nombreuses sur lesquelles s'appuie la démonstration de ce fait capital ne sauraient trouver place ici; je me contenterai d'en citer quelques-unes.

« Un pied pauvre de Magnum bonum (0 kil. 225) comprenait des tubercules de 21 grammes à 30 grammes; ceux-ci ont, à la récolte, donné treize fois le poids du plant; un autre pied, très riche celui-là (2 kil. 240), comprenait des tubercules de même poids; la récolte qu'ils ont fournie représentait trente-trois fois le poids du plant.

De même, un pied pauvre de Jeuxey (0 kil. 498) comprenait des tubercules de 100 grammes; ceux-ci ont rendu six fois le poids du plant; un pied riche (1 kil. 855) comprenait dês tubercules du même poids; ceux-ci ont rendu près de onze fois le poids du plant.

« Je pourrais multiplier ces exemples, je pourrais montrer encore des plantations importantes comprenant jusqu'à 100 tubercules de poids égal, fournissant des récoltes plus abondantes lorsque ceux-ci provenaient de pieds forts que lorsqu'ils provenaient de pieds faibles.

« Toutes ces données figurent dans mon mémoire; leur nombre est assez grand, et la netteté, malgré quelques exceptions, en est assez marquée pour qu'il n'existe aucun doute sur la possession par les différents sujets de qualités productives personnelles et transmissibles à leur descendance.

« Les conditions suivant lesquelles le plant doit être choisi dérivent de ces observations; c'est aux tubercules moyens que le cultivateur doit s'adresser, et ces tubercules, il les doit demander aux sujets à grande énergie productive. Mes recherches d'ailleurs lui apportent un moyen pratique pour reconnaître ces sujets. Des constatations répétées m'ont permis d'établir expérimentalement qu'entre la richesse de la récolte prochaine et la vigueur des parties aériennes qui la préparent existe une relation voisine de la proportionnalité; au pied de tout sujet à riche végétation se forme une récolte abondante. De là, pour opérer la sélection, un procédé très simple : celui-ci consiste à marquer dans le champ les pieds faibles qu'on veut rejeter si l'ensemble de la culture est beau, les pieds forts que l'on veut conserver, au contraire, si ce sont eux qui forment l'exception.

« C'est de la réunion des conditions diverses que j'ai résumées dans cette note que dépend la solution du problème consistant à obtenir normalement, en France, des

rendements à l'hectare de 20,000 à 25,000 kilogrammes en pommes de terre riches à 16-17 pour 100 de fécule anhydre.

« La question se ramène, en somme, à consacrer à cette culture des terres de bonne qualité, à les labourer profondément, à leur donner une fumure appropriée à leur composition, à y planter enfin, de bonne heure, en lignes, à espacement bien régulier, des tubercules de grosseur moyenne pris parmi ceux qu'a fournis, sur la culture entière, la sélection des sujets à grand rendement, sujets que caractérise et désigne la vigueur de leur végétation aérienne. »

ÉTUDES SUR LES CORPS GRAS, LES CIRES ET LES RÉSINES

Sur l'huile de ricin.

Par K. Hazura et A. Grussner.

(*Zeitschrift für ang. Chem.*, 1888, p. 599.)

L'huile de ricin a fait l'objet de nombreux travaux tant en vue d'applications industrielles que comme études purement scientifiques.

On admet généralement qu'elle est constituée par les glycérides de :

L'acide ricinoléïque.	$C^{18}H^{34}O^{3}$
L'acide stéarique	$C^{18}H^{36}O^{2}$
L'acide palmétique	$C^{16}H^{32}O^{2}$

Le premier formant la masse principale, les autres n'y existant qu'en petite quantité.

La façon dont s'est comportée cette huile dans l'étude que nous en avons faite au point de vue de ses propriétés siccatives, nous a porté à penser que l'acide liquide extrait de cette huile, l'acide ricinoléique, n'est pas un composé unique. La complexité des prodnits que l'on en a dérivés donne à penser aussi que cet acide est un mélange de deux ou plusieurs acides gras liquides.

Nous nous sommes proposé d'élucider ce point et de vérifier notamment si l'huile de ricin ne contient pas l'acide oléique ordinaire, $C^{18}H^{34}O^{2}$, au nombre de ses constituants.

A cet effet, nous avons oxydé par le permanganate en solution alcaline, l'acide liquide de l'huile de ricin, dans les mêmes conditions opératoires que nous avions appliquées aux acides l'huile de lin (1).

L'acide oxydé, déplacé de la liqueur filtrée par l'acide sulfurique étendu a été séché sur des plaques d'argile; 100 grammes d'acide ricinoléique nous ont donné 65 grammes de produit oxydé (A + B).

Le produit (60 grammes à chaque fois) a été traité par 2 litres 1/2 d'éther froid, puis par 1 litre 1/2 du même solvant. Il est resté 18 grammes de produit insoluble A ; appelons les fractions dissoutes par la première extraction B_1, par la seconde B_2.

Après deux cristallisations dans l'alcool, A, séché à l'air fond à 139-141°. Les deux liquides mères alcooliques, évaporés séparément ont fourni par recristallisation dans l'alcool, des produits fondants entre 140 et 142°. Nous admettons par conséquent que la fraction A est formée par un composé unique.

Après avoir chassé l'éther de la fraction B_1, nous avons eu un produit demi-solide, jaunâtre contenant apparemment de l'acide ricinoléique non oxydé. Nous avons fait cristalliser deux fois ce produit dans l'alcool puis nous l'avons transformé en sel barytique. Celui-ci a été extrait par l'eau bouillante.

(1) Voir *Moniteur scientifique*.

De la portion du sel de baryum non dissoute, nous avons déplacé par l'acide chlorhydrique faible un acide qui séché à l'air, fondait à 118-119°. Repris par l'éther, il a laissé un résidu insoluble, peu abondant, fondant à 140-142°. Le produit dissout par l'éther isolé et séché à l'air, fondait à 110-111°.

La portion du sel baryque de B_1 dissoute dans de l'eau, traitée par HCl étendu a donné un acide fondant, après cristallisation dans l'alcool à 110-111°.

L'acide isolé par évaporation de l'éther de l'extrait B_2 fondait à 110-111°; il était d'un beau blanc.

Le produit d'oxydation de l'acide ricinoléique n'est donc pas unique; c'est un mélange de deux acides dont l'un fond vers 140-142°, l'autre entre 110 et 111°. Nous avons observé qu'on sépare presque complètement ces composés l'un de l'autre en faisant digérer 60 grammes du mélange d'acides dans quatre litres d'éther froid.

Acide fondant à 140-142°.

L'acide fondant vers 140-142° est insoluble dans l'eau froide, dans la benzine, le toluène, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole et le chloroforme; difficilement soluble dans l'eau chaude, l'éther et l'alcool froid; très soluble dans l'acide acétique cristallisable et dans l'alcool chaud.

Il se sépare par le refroidissement de sa solution aqueuse bouillante en petites aiguilles microscopiques; celles-ci, séchées sur de l'acide sulfurique, puis chauffées à 120° ne perdent pas de leur poids. L'acide ne contient donc pas d'eau de cristallisation. L'analyse lui assigne la formule d'un acide trioxystéarique : $C^{18}H^{36}O^5$.

	Trouvé			Calculé
	I	II	III	—
C	64.96	64.46	64.81	65.06
H	10.89	10.64	10.79	10.84

Le coefficient d'acidité a été trouvé égal à 170.7. D'où l'on calcule, en admettant que l'on a affaire à un acide gras monobasique, un poids moléculaire de 328.1. Un acide trioxystéarique aurait pour poids moléculaire 332.

On a déterminé le nombre des groupes hydroxyles alcooliques au moyen du procédé de Benedikt et Ulzer (1). Le produit acétylé est un sirop incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Son coefficient d'acidité = 112,3, son coefficient de saponification = 483,3. Le rapport des deux résultats est, en chiffres ronds, 1 : 4. — Nous en concluons que l'acide fondant à 140-142° contient un groupe carboxyle (CO^2H) à côté de trois groupes hydroxyles alcooliques (OH).

Réduit par l'acide iodhydrique naissant, cet acide a fourni l'acide stéarique ordinaire $C^{18}H^{36}O^2$.

Toutes ces réactions caractérisent l'acide fondant à 140-142° comme un acide trioxystéarique.

Les sels alcalins de cet acide sont solubles dans l'eau. On les prépare le plus facilement en ajoutant à la solution alcoolique de l'acide, la quantité nécessaire d'alcali, évaporant à sec et faisant recristalliser dans l'eau.

Les sels des terres alcalines ou des métaux lourds sont, ou très peu solubles ou tout à fait insolubles dans l'eau. On les prépare par double décomposition entre un trioxystéarate alcalin et une solution d'un sel neutre de la base.

Acide fondant à 110-111°.

L'acide fondant à 110-111°, plusieurs fois recristallisé dans l'alcool et séché au-dessus d'acide sulfurique, a fourni à l'analyse les nombres suivants :

---

(1) *Moniteur scientifique*, février 1888, p. 139.

	Trouvé I	Trouvé II	Calculé pour $C^{18}H^{36}O^5$
C	64.65	65.05	65.06
H	10.78	10.79	10.84

Coefficient d'acidité = 169,5. L'étude du dérivé acétylé, dont nous avons trouvé le coefficient d'acidité = 114.6, celui de saponification = 483.0, prouve que nous avons affaire à un acide monobasique et tétratomique. Il ne nous restait plus qu'à examiner si cet acide trioxystéarique, isomérique de celui que nous avons étudié plus haut dérive de l'acide stéarique ordinaire ou d'un acide isomérique de ce dernier. La réduction par l'acide iodhydrique naissant a fourni de l'acide stéarique ordinaire.

Les deux acides gras hydroxylés, résultant de l'oxydation de l'acide ricinoléique, dérivent donc du même acide gras saturé, et nous devons admettre que la disposition des atomes de carbone est identique dans leurs molécules. Leur isomérie résulte, sans aucun doute, de la place différente qu'y occupent les hydroxyles par rapport au groupe carboxyle.

Nous appelons acide isotrioxystéarique, l'acide oxydé fondant à 110-111°.

Cet acide est insoluble dans l'eau froide, le sulfure de carbone et l'éther de pétrole, peu soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique cristallisable, la benzine et le toluène. Il cristallise de sa solution aqueuse en petites aiguilles microscopiques.

Ses sels alcalins sont bien solubles dans l'eau ; les sels des terres alcalines et des métaux lourds sont insolubles. La préparation de ces sels est identique à celle des trioxystéarates ordinaires.

Le liquide acide séparé du précipité A + B a été neutralisé par la potasse caustique, concentré au bain-marie et acidulé à nouveau. Il s'en est séparé un acide gras que l'éther extrait complètement. L'extrait éthéré, après plusieurs cristallisations dans l'eau, se présentait en petits feuillets nacrés fondant à 107° ; on l'a reconnu comme de l'acide azélaïque $C^9H^{16}O^4$, c'est-à-dire probablement comme un produit d'oxydation secondaire.

Nous pensons pouvoir conclure, des expériences ci-dessus, que l'acide liquide de l'huile de ricin n'est pas un composé unique, comme on l'admettait jusqu'à ce jour ; mais bien un mélange de deux acides isomériques de la composition $C^{18}H^{34}O^3$, dont l'un, que nous appellerons acide *ricinoléique* fournit à l'oxydation de l'acide trioxystéarique, tandis que l'autre, l'acide *ricinisoléique* engendre par oxydation de l'acide isotrioxystéarique.

La proportion des deux acides serait, d'après le rapport des acides oxydés, d'environ 1 du premier acide pour 2 du second.

Comme nous n'avons pas trouvé d'acide dioxystéarique dans l'oxydation des acides liquides de l'huile de ricin, nous pouvons en conclure que l'huile de ricin, seule de toutes les huiles siccatives que nous avons examinées jusqu'ici, ne contient pas d'oléine.

Sur les huiles non siccatives.

Par K. Hazura.

(*Zeitschrift für ang. Chemie*, décembre 1888, p. 696.)

Les indications que nous possédons sur la nature des acides gras de l'huile d'olive, type des huiles non siccatives, ne sont pas très concordantes.

D'après Chevreul, Pelouze et Boudet, ils sont formés d'acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$ d'acide margarique et de petites quantités d'acide palmitique $C^{16}H^{32}O^2$ et stéarique $C^{18}H^{36}O^2$.

Collet (1) n'y reconnaît que les acides oléique et palmitique, Heintz et Krug les acides palmitique, arachique $C^{20}H^{40}O^2$ et stéarique, Benedikt enfin les acides oléique, palmitique, stéarique et des traces d'acide arachique.

Il y a plus de 25 ans que Mulder a émis l'opinion qu'à côté de l'acide oléique, l'huile d'olive contient probablement un autre acide non saturé. Mulder n'a pu donner aucune preuve de sa manière de voir ; mais l'ensemble des connaissances acquises depuis, dans l'étude des corps gras, en a donné une justification indirecte. En effet la valeur en iode des huiles d'olive est, d'après de nombreuses déterminations, voisine en moyenne de 83.

La valeur en iode de la trioléine $(C^{18}H^{34}O^2)^3 C^3H^5$ est égale à 86.2. Si l'on tient compte de la présence, dans l'huile d'olive, de 28 pour 100 environ de glycérides d'acides gras solides, saturés, en admettant que la partie liquide soit composée uniquement de trioléine, la valeur en iode de l'huile ne devrait pas dépasser $86,2 \times 0,72 = 62,1$.

La valeur 83 ne peut s'expliquer qu'en admettant, dans les acides liquides de l'huile d'olive, l'existence d'un autre acide non saturé dont la valeur en iode est notablement supérieure à celle de l'acide oléique. Cet article peut être ou bien une molécule plus pauvre en carbone de la série $C^nH^{2n-2}O^2$, ou bien une molécule en C^{18} moins hydrogénée que celle de l'acide oléique, comme l'acide linolique $C^{18}H^{34}O^2$ ou l'acide linolénique $C^{18}H^{30}O^2$.

L'auteur a cherché à fournir la preuve directe de cette hypothèse en appliquant à l'étude des acides gras de l'huile d'olive la méthode d'oxydation par le permanganate en liqueur alcaline (2). Les expériences ont été faites en commun avec M. A. Grüssner.

Elles ont porté sur une huile d'Aix, de provenance certaine et dont la pureté ressort d'ailleurs de la valeur en iode trouvée égale à 83,0.

L'huile est saponifiée au moyen de potasse alcoolique faible ; la lessive de savon, diluée de beaucoup d'eau et neutralisée par l'acide acétique est traitée par l'acétate de plomb. Les acides gras se séparent sous forme de savons plombiques.

On extrait ces savons par l'éther ; dans la liqueur éthérée, on fait arriver quantité suffisante d'acide sulfurique dilué ; on sépare le sulfate de plomb et l'on agite à plusieurs reprises la liqueur avec de l'eau pour en éliminer toute trace d'acide sulfurique. On distille enfin l'éther qui laisse comme résidu les acides liquides.

Pour l'oxydation, on salifie 30 grammes d'acides gras par 36 centimètres cubes de lessive de potasse caustique $d = 1.27$, on étend à 2 litres et on mélange à la température ordinaire, avec 2 litres d'une solution à 1,5 pour 100 de permanganate de potasse. Après dix minutes, on réduit l'excès de permanganate au moyen d'une solution d'acide sulfureux et l'on ajoute ce réactif jusqu'à dissolution de l'hydrate de peroxyde de manganèse précipité. Les acides séparés de la liqueur acidulée sont recueillis, lavés, séchés sur des plaques de biscuit ; en les lavant à l'éther, on en extrait les acides liquides inoxydés.

La partie insoluble dans l'éther pesait 24 grammes.

On en extrait par l'eau bouillante une fraction qui cristallise par le refroidissement ; poids 1 gr. 2.

La partie insoluble dans l'eau est cristallisée dans l'alcool. Elle est reconnue pour de l'acide dioxystéarique ; la fraction soluble dans l'eau est l'acide sativique $C^{18}H^{32}O^2 (OH)^4$. On ne trouve pas d'autre acide gras hydroxylé dans le produit d'oxydation.

Nous concluons de là que l'acide gras liquide de l'huile d'olive n'est pas un composé unique mais bien un mélange d'acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$ et d'acide linolique $C^{18}H^{32}O^2$.

Il n'est pas possible, on le sait, de tirer des conclusions bien précises sur les proportions respectives des deux acides d'après les rapports de leurs produits d'oxydation. Cependant, en raison de la très petite quantité d'acide sativique, 1 gr. 2 sur 24 grammes,

---

(1) *Journ. pr. Chem.*, 64, p. 108.

(2) Voir *Moniteur scientifique*,

on peut estimer que la proportion d'acide linolique est très faible; qu'elle ne dépasse pas 10 parties sur 90 d'acide oléique.

Les résultats obtenus avec l'huile d'olive font présumer qu'un grand nombre d'autres huiles non siccatives contiennent aussi, à côté de l'acide oléique ou d'un acide oxy-oléique, encore d'autres acides gras non saturés, dont la valeur en iode est plus élevée que celle de l'acide oléique.

Ceci ressort au premier examen du tableau suivant dans lequel nous donnons, en regard de la valeur en iode moyenne de chaque huile, la valeur en iode du triglycéride de l'acide dont on admet l'existence dans l'huile :

	Valeur en iode expérimentale.	Valeur en iode des triglycérides des acides.	
Huile d'amandes........	98.4	86.2	Acide oléique.
Huile de noyau d'abricot.	100.0	86.2	—
Huile de sésame........	106.0	86.2	—
Huile de maïs..........	119.6	86.2	—
Huile de navettes.......	100.0	72.2 et 81.6	Acides érucique et rapinique.

Toutes ces huiles non siccatives doivent donc contenir, à côté de l'acide oléique, un ou plusieurs acides non saturés qui, probablement, appartiennent à l'acide linolique $C^nH^{2n-4}O^2$ ou de l'acide linolénique $C^nH^{2n-6}O^2$.

Dès à présent, je puis affirmer que l'huile de noix, étudiée récemment par Schoen et dans laquelle cet auteur admet qu'il n'y a que de l'acide oléique, contient à côté de cet acide, une proportion assez notable d'acide linolique; car, à l'oxydation des acides liquides obtenus par saponification de cette huile, j'ai trouvé à la fois les acides dioxystéarique et tétra-oxystéarique (sativique).

Je m'occupe d'étudier, suivant cette même méthode, les autres huiles non siccatives.

Sur la gomme laque.

Par Rudolf Benedikt, E. Ehrdich et Ferdinand Ulzer.

(*Zeitschrift für ang. Chemie*, 1888, p. 237 et 489.)

Pour un certain nombre d'applications, la laque doit être préalablement épurée, c'est-à-dire débarrassée de sa cire. Cette épuration se fait d'ordinaire en traitant la laque par des lessives alcalines diluées et bouillantes.

On prend par exemple :

Gomme laque..	100 parties
Carbonate de sodium (sel de soude sec)................	50 —
Eau..	2,000 —

Lorsque la cire qui fond, tandis que la laque se dissout, s'est rassemblée à la surface, on laisse refroidir; on recueille la cire solidifiée en gâteau, et l'on déplace la résine dissoute en acidulant la liqueur, filtrée au besoin. Les grumeaux qui se séparent, sont recueillis, lavés et la masse agglomérée par fusion présente à peu près la consistance de la laque brute. Comme celle-ci elle se ramollit dans l'eau bouillante mais sans fondre.

La solution de laque dans le carbonate de sodium est fréquemment employée, notamment pour la préparation de vernis pour les cuirs. Aussi peut-on s'étonner, alors que l'industrie dissout en si grande quantité la laque, dans les lessives alcalines carbonatées, qu'aucune étude sur les modifications que subit cette résine lorsqu'on fait bouillir longtemps sa solution dans un carbonate alcalin ou mieux, dans une lessive caustique, n'ait été publiée.

Si l'on dissout de la laque, comme ci-dessus, et qu'après avoir séparé la cire, on ajoute par chaque kilogramme de laque dissout dans 20 litres d'eau, 300 grammes d'hydrate

de soude, que l'on fasse bouillir pendant 1/4 d'heure, on observe, lorsque l'on acidule un échantillon de liqueur, la séparation d'une résine qui n'a plus du tout la consistance de la résine initiale ; elle ne durcit plus à froid, mais reste demi-pâteuse. Au bout de 2 heures d'ébullition, elle ne paraît plus se modifier : on laisse refroidir et on précipite par l'acide sulfurique dilué. Comme la résine pâteuse s'attache aux parois, il est bon d'opérer sa mise en liberté par l'acide dans l'appareil à extraction. On reprend aussitôt par l'éther, on réunit les extraits que l'on évapore à siccité et l'on chauffe longtemps au bain-marie pour éliminer tout le solvant.

Nous appelons ce produit laque liquide brute.

Le rendement en laque liquide est d'environ 70 pour 100 ; outre la cire, une partie est séparée avec l'eau acidulée sous forme d'une résine poisseuse, plus ou moins colorée, que l'éther ne dissout pas.

Des mélanges de laque liquide et de laque non modifiée, simplement purifiée par dissolution, offrent des propriétés physiques très particulières. On obtient de tels mélanges pratiquement en divisant la laque en deux parts plus ou moins différentes suivant la consistance que l'on veut obtenir, dissolvant une part dans le carbonate de sodium, traitant l'autre part par la soude caustique bouillante, dans les proportions indiquées ci-dessus, réunissant les deux liqueurs après refroidissement et séparation de la cire et précipitant par l'acide acétique. Les flocons qui se séparent sont réunis par l'agitation en un bâton de résine que l'on malaxe dans l'eau chaude pour en éliminer l'excès d'acide.

On obtient ainsi une résine plastiqne dont on peut varier à l'infini la consistance.

Dans certaines proportions, environ par parties égales, le produit obtenu se laisse pétrir entre les doigts, sans toutefois y adhérer. Il peut être étiré en fils extrêmement fins, par exemple de 30 mètres de longueur avec 1 gramme et ce fil s'agglomère de nouveau sous la pression des doigts en boulette.

La laque plastique lorsqu'elle est bien débarrassée d'acide libre reste molle pendant très longtemps ; ce n'est qu'au bout de plusieurs mois qu'elle commence à durcir à la surface.

Pour purifier la laque liquide, nous avons opéré de la manière suivante :

Le produit obtenu par évaporation de l'extrait éthéré est repris par 6 parties d'alcool à 70 pour 100 et bouilli au réfrigérant ascendant avec un excès de magnésie caustique. On filtre, on ajoute un volume égal d'eau chaude et on envoie de la vapeur d'eau jusqu'à évaporation complète de l'alcool. On filtre et on lave à l'eau froide jusqu'à ce qu'en acidulant quelques gouttes de liqueur filtrée avec l'acide chlorhydrique, il ne se produise plus qu'un léger trouble. Le résidu est traité une deuxième fois de la même façon.

Les liqueurs filtrées contiennent la laque liquide à l'état de sel magnésien. Le résidu est formé par la magnésie en excès et par le sel magnésien d'un acide résinique que l'acide chlorhydrique déplace en masse demi-pâteuse, très colorée, que nous n'avons pas étudiée.

En acidulant la solution magnésienne, par l'acide sulfurique dilué, nous en séparons la laque liquide que nous reprenons par l'éther. L'extrait éthéré, séché à 100° centigrades offre les propriétés suivantes :

A la température ordinaire il est épais, visqueux, se laisse étirer en fils. Au bain-marie, il devient plus liquide. Il se dissout à peine dans l'eau bouillante, mais il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'eau précipite la solution alcoolique. Chauffée à sec, la laque liquide perd de l'eau et se transforme en une masse solide à cassure écailleuse, qui ressemble beaucoup à la laque primitive.

L'analyse élémentaire ne fait remarquer aucune différence entre la résine laque initiale et la laque liquide. On a trouvé :

	Laque purifiée.	Laque liquide.
C.	67.39	67.66
H.	8.90	9.15
O.	23.71	23.19

Nous avons déterminé le poids moléculaire approché de la laque liquide en prenant ses coefficients d'acidité et de saponification. Rappelons que V. Schmitt et Erbau (1) ont trouvé pour la laque :

	Acidité.	Saponification.
Laque orange	65.1	213.3
Laque rouge	60.0	211.6

Nous avons trouvé pour la laque qui a servi à nos essais :

Acidité.. 66.0

et pour la laque liquide :

Acidité.. 204.0

C'est-à-dire que 1 gramme de la résine non modifiée exige pour sa neutralisation 0 gr. 066 d'hydrate de potassium K O H, tandis que 1 gramme de la résine modifiée en demande 0 gr. 204. Ce dernier nombre est à peu près trois fois aussi fort que le premier : la laque liquide contient donc trois groupes carboxyle pour un contenu dans la laque non modifiée et nous pouvons envisager cette dernière comme un anhydride interne de la laque liquide.

Désignons par M le poids moléculaire de la laque liquide, nous aurons, en nous rappelant que le poids moléculaire de K O H = 56.1 et que l'acidité de la laque liquide est exprimée par 204,

$$M : 3 \times 56.1 = 1000 : 204$$

d'où :

$$M = 825$$

et appliquant ce résultat à notre analyse élémentaire, nous sommes conduits à la formule :



$$C^{46}H^{72}O^{12} = 816$$

qui s'accorde le mieux avec l'ensemble de nos résultats.

Les sels de la laque liquide avec les terres alcalines sont solubles en toutes proportions dans l'eau froide ; lorsque l'on chauffe, ils se séparent sous forme de liquides épais adhérents aux parois inférieures du vase ; par le refroidissement la liqueur redevient homogène.

En évaporant ces dissolutions à la température ordinaire sur des substances absorbant l'eau, on obtient une masse transparente qui bientôt se traverse de fissures microscopiques qui la rendent opaque. Cette masse est dure, facile à pulvériser et reste entièrement soluble dans l'eau, même après parfaite dessiccation.

Le sel de magnésium nous a donné à l'analyse un résultat qui s'accorde assez bien avec la formule $C^{46}H^{70}Mg^{2}O^{13}$.

Trouvé : 9.57 ; calculé : 9.11.

Le sel de baryum a été obtenu en neutralisant exactement avec la phénolphtaléine comme indicateur, la solution alcoolique de laque liquide au moyen de l'eau de baryte.

Les sels de plomb, d'argent et de zinc sont en flocons blancs insolubles, se rassemblant en masses lorsque l'on chauffe.

Oxydation de la laque par le permanganate.

Preschern a annoncé que la laque traitée par la potasse fondante fournit de l'acide azélaïque. C'est tout ce que nous savons sur les produits d'oxydation de cette résine.

Nous avons appliqué à la laque la méthode d'oxydation par le permanganate en

---

(1) *Académie de Vienne*, novembre 1886.

liqueur alcaline, méthode qui donne de si précieux renseignements sur la composition des huiles.

Nous prenons 100 grammes de laque, 50 grammes de carbonate de sodium, 2,000 grammes d'eau et nous chauffons pendant quelques minutes. Après séparation de la laque, nous ajoutons 30 grammes d'hydrate de potassium et nous mélangeons la liqueur refroidie avec une dissolution également froide de permanganate de potassium dans 4 litres d'eau. La séparation de l'hydrate de peroxyde de manganèse s'effectue très lentement. Lorsqu'elle est achevée, nous filtrons et acidulons par acide sulfurique. Il se forme un précipité d'apparence résineuse que nous extrayons par l'éther.

Après évaporation du solvant, les extraits éthérés sont repris plusieurs fois de suite par l'eau bouillante ; on laisse à chaque fois la liqueur se refroidir complètement pour laisser aux flocons résineux le temps de se déposer. On réunit les extraits aqueux et on évapore à sec au bain-marie.

Le produit obtenu, purifié par cristallisation dans l'eau, est en grands feuillets, d'un blanc pur, qni offrent toutes les propriétés de l'acide azélaïque.

Dans une opération, nous avons obtenu de 100 grammes de laque brute, 20 grammes d'acide azélaïque.

Quant à la résine, elle est identique avec notre laque liquide et doit sa formation à la présence de l'alcali. En l'oxydant de la même manière, elle fournit de nouvelles quantités d'acide azélaïque.

Nous avons observé qu'à côté de cet acide il se formait des produits volatils, ayant l'odeur de l'acide butyrique que nous n'avons pas examinés plus à fond.

Ces résultats appuyent l'opinion de Preschern qui tient la laque pour une substance de la nature des corps gras. Notre expérience est, à cet égard, beaucoup plus concluante que celle de cet auteur, puisqu'avec la réaction à la potasse fondante, il n'a pu que reconnaître la formation de cet acide, tandis que, par des oxydations successives au permanganate, nous avons réussi à transformer presque entièrement la résine-laque en acide azélaïqne et acides gras inférieurs (?).

Cire de gomme-laque.

Une partie de la cire qui a servi à nos expériences a été préparée par nous avec de la laque en écailles. Celle-ci contient une trop faible quantité de cire pour que nous ayons pu en récolter, de la sorte, un poids suffisant pour nos essais ; aussi avons-nous continué nos études avec la cire obtenue dans le traitement industriel de la laque, par dissolution dans les lessives alcalines, pour la fabrication des vernis pour cuirs.

Ces deux sortes de cires ne se sont pas trouvées identiques. Nous ne savons pas si les différences observées sont attribuables à une différence originelle de la matière première ou si la laque commerciale dont provenait notre cire avait été falsifiée avec de la colophane.

Quoi qu'il en soit, nous mentionnons par la suite la nature de la cire qui a servi à telle ou telle expérience.

Cette indécision nous aurait retenu dans la publication de ces essais si notre étude n'avait eu pour résultat de faire connaître une substance qui est le premier représentant d'une nouvelle classe de corps, les *cires-résines*. Celles-ci sont des éthers provenant de la combinaison d'un acide résinique avec un alcool de cires.

1°) *Cire provenant de la laque en écailles.* — On l'a extraite, comme il a été dit plus haut, en opérant à chaque fois avec :

Laque	2 kilogrammes.
Sel de soude	1 —
Eau	40 litres.

Le produit de plusieurs opérations a été réuni, lavé à l'eau bouillante fondu et filtré. Le rendement est compris entre 1/2 et 1 pour 100.

La cire obtenue est jaune-grise; elle fond entre 59° et 60°.

On en saponifie 1 partie par 6 parties d'hydrate de potassium en solution alcoolique; ébullition de 24 heures au réfrigérant ascendant. On verse ensuite la lessive bouillante dans beaucoup d'eau et l'on fait bouillir jusqu'à élimination de l'alcool. La liqueur aqueuse, troublée par les alcools de cires, est traitée par le chlorure de calcium. Le précipité contenant ces alcools mélangés aux savons calcaires des acides gras, est recueilli, séché et extrait à plusieurs reprises par l'alcool fort, soit 99°.

En se refroidissant les extraits alcooliques donnent des dépôts volumineux de fines aiguilles que l'on recueille sur un filtre au vide et que l'on sèche sur des plaques de porcelaine dégourdie.

Le meilleur moyen de séparer les alcools de cires ainsi obtenus consiste à les transformer en éther acétique. Cela se fait très facilement par ébullition avec poids égal d'anhydride acétique, précipitation dans l'eau chaude et lavage à l'eau jusqu'à disparition de réaction acide.

Le mélange des éthers acétique est divisé en deux parties par extraction à l'éther sulfurique dans lequel l'un des acétates est bien soluble, l'autre moins. Chaque fraction est recristallisée dans l'alcool jusqu'à point de fusion constant.

Ether cérylacétique (acétate de céryle). — Il domine dans la fraction la plus soluble dans l'éther. On l'a obtenu très pur, comme en témoignent ses caractéristiques analytiques : point de fusion 65°, coefficient de saponification 127.8 ; d'où l'on déduit le poids moléculaire 438.9 et le poids moléculaire de l'alcool 396.9. Le poids moléculaire de l'alcool cérylique $C^{27}H^{56}O = 396$. — Analyse élémentaire :

	Trouvé. —	Calcul pour l'éther cérylacétique $C^{27}H^{55}C^2H^3O^2$.
C..................................	79.00	79.45
H..................................	13.52	13.24

L'examen de l'alcool extrait par saponification de l'éther, confirme l'identité de l'alcool cérylique ; point de fusion 79.5°, analyse :

	Trouvé. —	Calcul pour l'alcool cérylique $C^{27}H^{56}O$.
C..................................	82.11	81.82
H..................................	14.56	14.14

Ether myricylacétique (acétate de myricyle). — Celui-ci forme la fraction peu soluble dans l'éther. Son identité a été établie par les mêmes moyens : point de fusion 70°, poids moléculaire trouvé pour l'éther 477.5, pour l'alcool 435,5, le poids de l'alcool myricique est 438.

L'alcool séparé par saponification a fondu à 85.5°; l'analyse élémentaire a donné :

	Trouvé. —	Calculé pour l'alcool myricique $C^{30}H^{62}O$.
C..................................	82.60	82.19
H..................................	14.26	14.16

Examen des acides gras. — Les acides ont été déplacés, par l'acide chlorhydrique, des sels de chaux épuisés par l'alcool bouillant. Le rendement était si faible, comparé à celui des alcools, que nous n'avons obtenu qu'une matière première insuffisante pour une étude complète. Nous n'avons eu entre les mains qu'un mélange, dont le poids moléculaire moyen a été trouvé, par le coefficient de saponification, égal à 278, qui ne contenait pas d'acides résiniques et que nous croyons composé, en majeure partie, d'acides stéarique, palmitique et oléique.

Ce faible rendement nous a porté à penser que la cire primitive contient beaucoup d'alcools cérylique et myricique libres. Pour nous en assurer, nous avons suivi la

marche générale : nous acétylons une partie de la cire, et nous déterminons le coefficient de saponification du produit acétylé et celui de la cire initiale. Si le *coefficient de saponification acétylique* est égal au coefficient de saponification direct, la cire ne contient pas d'alcool libre ; s'il est plus fort, au contraire, une partie de l'alcool existe comme tel dans la cire.

Nous avons trouvé pour le premier 115, pour le second 57.6.

On peut calculer d'après cela que notre cire de laque contient environ 50 pour 100 d'alcools libres.

Cire des laques commerciales. — La cire que nous avons examinée se présentait sous forme d'une masse brune foncée, dure et cassante.

Nous ne rapportons, des travaux très laborieux que l'étude de ce produit nous a occasionnés, que ce qui intéresse la cire-résine que nous en avons isolée. Disons seulement qu'à côté de cette cire-résine, nous y trouvons les alcools cérylique et myricique, une cire et un composé insoluble dans l'alcool.

La marche la plus rapide pour isoler la cire-résine des autres constituants de la cire de laque consiste à extraire celle-ci par l'éther de pétrole à froid. On pulvérise la cire, on la met en digestion dans l'éther de pétrole et l'on agite de temps à autre. Après quelques jours, on décante, on distille l'éther de pétrole au bain-marie et l'on traite l'extrait par la vapeur d'eau jusqu'à ce que la cire nage sur l'eau de condensation en une couche homogène et sans soufflures.

On reprend par l'alcool absolu bouillant et l'on sépare les cristaux blancs qui se produisent par le refroidissement. La liqueur filtrée est concentrée par distillation; elle dépose en se refroidissant une petite quantité de nouveaux cristaux que l'on sépare par le filtre, puis l'on étend d'eau et l'on fait bouillir pour chasser tout l'alcool.

La cire-résine reste sous la fome d'une masse translucide, jaunâtre, molle, fondant vers 56°. On en a obtenu 40 pour 100 du poids de la cire brute mise en œuvre.

Le coefficient d'acidité = 9, tandis que celui de la cire primitive est 43.7. Pour enlever les dernières traces d'acide, nous dissolvons dans l'alcool, neutralisons exactement par la lessive de potasse avec la phénolphtaléine comme indicateur, ajoutons 1/10e du volume d'eau distillée et extrayons par agitation avec l'éther de pétrole.

La cire-résine ainsi purifiée donne à l'examen :

Coefficient d'acidité	= 2 à 4
Coefficient de saponification	= 126.4
Coefficient de saponification Coefficient acétylique	= 131.8
Coefficient acétylique	= 126.4 — 131.8 = 5.4
Coefficient en iode	= 32.8

D'où nous concluons qu'elle contient encore un peu d'acides libres, d'alcools de cires libres (coefficient acétylique); mais qu'elle est formée en majeure partie par une cire, et la valeur en iode assez élevée fait présumer la présence d'éthers d'acides non saturés.

Nous saponifions avec la potasse alcoolique et extrayons à l'éther de pétrole la solution alcoolique de savons, après avoir ajouté un peu d'eau. Dans les extraits de pétrole, nous trouvons les mêmes alcools de cire que nous avait fournis précédemment la cire provenant de la laque en écailles, c'est-à-dire les alcools cérylique et myricique.

La liqueur alcoolique épuisée par l'éther de pétrole est acidulée par l'acide sulfurique et traitée par la vapeur d'eau jusqu'à parfaite élimination de l'alcool et des dernières traces de pétrole. L'acide séparé est plus lourd que l'eau; il se solidifie par le refroidissement en une masse dure, cassante, à cassure couchoïde, offrant, après fusion à sec, toutes les apparences de la colophane.

Ce produit contient 8.5 pour 100 d'acides gras, d'après l'essai suivant, v. Hubl et Stadler. La non-identité avec l'acide résinique contenu dans la laque elle-même ressort

de ce que ce dernier n'additionne pas d'iode avec le réactif de v. Hubl, tandis que notre acide extrait de la cire en additionne 88 pour 100.

Le coefficient d'acidité a été trouvé = 146; c'est la même valeur que v. Schmitt et Erban ont trouvé pour la colophane.

Comme d'ailleurs les autres apparences, les propriétés physiques, les solubilités dans les divers réactifs, la manière dont se comporte cet acide à la distillation sèche, sont celles que l'on observe pour l'acide abiétique brut, nous n'hésitons pas à regarder notre acide comme identique à l'acide abiétique.

Nous avons donc entre les mains une *cire-résine* formée par l'union de l'acide abiétique avec les alcools spécifiques des cires. Reste à savoir si cette *cire-résine* est un des constituants d'origine de la gomme laque ou s'il y a été produit par la fusion de cette gomme avec de la colophane, dans un but de sophistication? Jusqu'ici, nous n'avons pas réussi à produire synthétiquement une cire-résine en unissant la colophane à des alcools de cire.

La graisse d'Ucuhuba.

Par E. Valenta.

(*Zeitschrift für ang. Chemie*, 1889, p. 3.)

L'auteur a eu l'occasion d'examiner cette matière grasse, au point de vue de son emploi dans la stéarinerie et la savonnerie.

Schaedler, dans son traité des corps gras industriels, désigne cette substance sous le nom de *graisse de becuhiba* et dit qu'elle provient du *myristica becuhiba* (1). D'après Tschirch (2), elle provient des semences du *myristica surinamensis;* cet auteur l'orthographie *ucuhuba.*

Ce son côté, Th. Chateau (3) range cette matière première parmi les cires, sous le nom de cire de bicuiba ou bicuhyba.

La graisse examinée est jaune brunâtre, de consistance assez ferme, et dégage une odeur aromatique spéciale, devenant âcre et désagréable à chaud. Son point de fusion est situé à 39° environ.

Elle est mélangée de débris végétaux, sable, etc., et contient une huile des acides volatils, dont on la débarrasse facilement par un traitement avec la vapeur d'eau.

Une partie de la graisse, ainsi traitée et débarrassée de ses impuretés mécaniques, a été employée à la détermination de l'acide gras libre et de l'acide total. On trouve :

Acide total	93.4
Acide libre	8.8

On saponifie, au moyen de soude alcoolique, une autre portion de substance, et, après avoir chassé l'alcool par ébullition avec de l'eau, on déplace l'acide gras de la solution aqueuse diluée du savon par l'acide sulfurique. L'acide recueilli, fondu à plusieurs reprises avec l'eau bouillante, séché à 110° au bain d'air, fond à 46°. On trouve :

Coefficient de saponification	219 à 220
Coefficient d'absorption d'iode	9.5

Il ressort de là que la graisse d'ucuhuba contient en quantité dominante des acides solides (saturés) et dont le poids moléculaire doit être relativement bas.

Pour purifier ces acides, on reprend par l'alcool à 96° bouillant et l'on filtre après un

---

(1) Humboldt.
(2) *Jahresb.*, 1887, p. 1184.
(3) *Traité des corps gras industriels*, 2e édition, p. 342.

temps de repos à chaud. On trouve le fond de la capsule couvert d'un enduit brun, résineux, qui rend la filtration de la liqueur alcoolique difficile.

On n'a pu examiner que très sommairement ce produit à cause de la petite quantité dont on en disposait. Il semble contenir un composé résineux brun, dont l'odeur rappelle celle du baume du Pérou, soluble dans l'éther, l'alcool chaud, l'éther de pétrole et le chloroforme, de petites quantités d'une cire et une substance brune indifférente.

La solution alcoolique filtrée, colorée en rouge brun, est abandonnée à elle-même; chaque jour on recueille les cristaux qui se sont déposés. Ceux-ci forment des agglomérations de grains confusément cristallisés qui, purifiés à plusieurs reprises par l'alcool, se présentent en houppes cristallines blanches; point de fusion, 53° à 53°,5 :

Coefficient de saponification	245 à 245.4
Coefficient d'absorption d'iode	0.0

Ces caractéristiques sont celles de l'*acide myristique,* dont le point de fusion = 53.8 et le coefficient de saponification = 245.5.

Les dépôts successifs de la liqueur alcoolique n'ont fourni aucun acide solide différent; on peut conclure de là que la graisse d'ucuhuba ne contient aucun acide gras autre que les acides myristique et oléique. L'étude des précipitations successives obtenues au moyen de l'acétate de magnésium a confirmé cette manière de voir.

Puisque nous n'avons en présence que ces deux acides, dont l'un est saturé et l'autre non, il est facile de calculer leurs proportions relatives dans le mélange des acides bruts. La quantité d'acide oléique est en effet :

$$1.1102 \times 9.5 = 10.54 \text{ pour } 100.$$

Le reste, soit 89.46 pour 100, est formé d'acide myristique, de cire, résine, etc., ces derniers en faible quantité.

La graisse d'ucuhuba constitue, par conséquent, une excellente matière première pour la fabrication des bougies.

Résinates métalliques pour la conservation des bois.

Par M. Kretzschmar.

(*Chemiker Zeitung*, 1889, p. 31.)

L'élévation croissante du prix dss phénols, aussi bien des produits raffinés que des phénols légers, donne de l'intérêt à toutes les recherches qui ont pour but de substituer à ces produits, dans les applications qui en consomment de grandes quantités, d'autres agents antiseptiques efficaces et abondants. Il est vrai que, pour la conservation des bois, on se sert aussi des produits impurs lourds de la fabrication de l'acide phénique; mais, d'une part, à cause de la faible proportion de phénol et de ses homologues que contiennent ces produits, il en faut employer de plus grandes quantités; d'un autre côté, il est probable que la tendance ascendante du marché fera augmenter aussi plus ou moins prochainement le prix des phénols lourds.

Il semble d'ailleurs que l'action préservatrice du phénol doit se dissiper assez rapidement par la volatilisation de cet agent ou par entraînement avec les eaux de pluies, et que la conservation ultérieure est due surtout aux combinaisons métalliques que l'on injecte en même temps et qui déposent, dans les pores du bois, des oxydes insolubles.

Dans des échantillons de vieux bois conservés, on a trouvé, après destruction de la fibre par l'acide chlorique, de grandes quantités du métal employé, cuivre, zinc, etc., tandis que l'extraction par l'éther n'a fourni que des traces de phénol (1).

---

(1) C'est un fait établi que le phénol joue un rôle insignifiant dans la conservation des bois imprégnés de créosote du goudron de bois ou de houille. Le phénol disparaît en effet très rapidement et il ne reste

L'hypothèse d'après laquelle il se formerait, par des injections mixtes de phénol et de sels métalliques, des phénates métalliques analogues aux phénates alcalins, ne semble donc aucunement justifiée.

Il est une classe de composés, les résines ou acides résiniques (comprenant les acides abiétique, puisarique, sylvique, etc.), que la nature elle-même semble employer pour protéger la fibre ligneuse de destruction par les agents atmosphériques et les parasites.

Ces produits sont abondants et à très bon marché; ils forment une sorte de produit accessoire de la fabrication des essences pour vernis et leurs prix sont peu sujets à variation. Suivant les provenances, on cote la colophane de 15 à 25 francs pour 100 kilogrammes.

La colophane solubilisée par un traitement à l'alcali donne avec la plupart des oxydes métalliques des sels insolubles dans l'eau, qui offrent cependant des propriétés nettement antiseptiques et jouissent d'une propriété analogue à celle que l'on observe avec les laques colorantes, de se précipiter sur les fibres et d'y adhérer de manière à ne pas s'en séparer par les lavages.

Jusqu'ici, les essais n'ont porté que sur de petites pièces de bois : tuyaux pour l'écoulement des eaux pluviales, réservoirs à eau, etc. Les résultats favorables permettent de faire fonds sur des applications très étendues et diverses.

Le procédé suivi est très simple; on immerge d'abord le bois dans un bain de sel métallique, cuivre ou zinc, puis on le badigeonne à plusieurs reprises avec la solution alcaline de résine.

La concentration de la liqueur métallique peut être aussi grande que l'on veut; on n'a pas à redouter d'action corrosive ultérieure, comme dans le procédé par injection pure et simple au sulfate de cuivre, chlorure de zinc, etc., puisque le traitement ultérieur par le résinate alcalin neutralise l'acidité. On se sert avantageusement d'une solution au 1/10e du sel commercial, dans l'eau aussi douce que possible, eau de pluie ou même eau distillée.

Le savon de résine s'obtient en dissolvant 1 partie de colophane dans 3 parties de lessive de soude caustique à 10.5 pour 100 NaOH (315 grammes pour 3 litres). On chauffe la lessive et l'on y introduit la résine, par petites portions, en remuant jusqu'à dissolution.

Les pièces à traiter doivent être bien sèches. Nous rappelons qu'il ne s'agit, dans ces essais, que de petites pièces qui n'ont besoin que d'une protection superficielle.

On badigeonne la surface avec la solution métallique, de façon à la mouiller d'une façon persistante, puis on attend quelques heures que l'absorption soit complète. La durée de ce temps dépend de la compacité du bois traité. On répète cette manipulation une deuxième et une troisième fois, puis on laisse sécher pendant 24 heures.

Au pinceau, on applique alors une première couche de savon de résine, et, après dessiccation apparente, une seconde couche.

On n'a remarqué aucune influence nocive du résinate alcalin sur la fibre du bois. Cependant, dans beaucoup de cas, surtout avec les bois tendres, il se développe une teinte grise; pour empêcher cela, il suffit de donner une dernière couche, soit au pinceau, soit à la brosse ou à l'éponge, avec une solution à 4-5 pour 100 d'acide acétique. Cette opération est indispensable lorsque le bois doit recevoir une peinture. Beaucoup de couleurs, en effet, seraient altérées par l'alcali; tels le jaune de Naples $PbSb^2O^3$, le chromate de plomb basique, rouge de chrome, le vert de Scheele, etc. Les frais de cette dernière opération sont d'ailleurs si minimes que je conseille de ne jamais l'omettre. Après dessiccation, un papier de tournesol rouge, humecté d'eau, ne

---

dans les bois, surtout ceux qui sont exposés alternativement à la chaleur et à l'humidité, que des hydrocarbures (naphtaline) avec un peu de phénols lourds (naphtols, etc.), auxquels est due la conservation des bois injectés.

Les expériences faites à ce sujet sous les auspices de l'amirauté anglaise sont très concluantes. Voir le compte rendu qu'en a donné à l'époque le *Moniteur scientifique*.

doit pas bleuir lorsqu'on le laisse appliqué pendant quelques minutes sur la surface traitée.

Pour les pièces destinées à séjourner dans l'eau, il est avantageux d'employer une solution sursaturée de colophane; on l'obtient en ajoutant de la colophane en poudre à la liqueur chaude, jusqu'à ce que les dernières portions mettent à peu près une demi-heure à se dissoudre. Si l'on va plus loin, on obtient une sorte de vernis qui pénètre moins bien et qui sèche difficilement ; quoique contenant un excès d'acides résiniques, cette liqueur offre encore une réaction alcaline prononcée.

Les objets badigeonnés avec la liqueur sursaturée doivent rester exposés pendant deux jours, frictionnés avec de l'étoupe puis passés à l'acide acétique.

Jusqu'ici, on n'a pas encore essayé d'injecter des pièces en faisant pénétrer les liquides conservateurs par la pression dans le sens de la longueur des fibres (systèmes Bréant, Bethel, Boucherie, etc.).

Parmi les sels métalliques, on recommande surtout le chlorure de zinc, le sulfate de cuivre. On a essayé aussi les sels d'antimoine sous forme du mordant d'antimoine au petit-lait dont la préparation a été donnée dans ce journal (1).

CHOIX DE BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES ET SUR CEUX QUI S'Y RAPPORTENT

Année 1888. — Septembre.

PRODUITS CHIMIQUES.

— 191384. — 22 juin 1888, Kuhl, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de préparation d'un agent de destruction des parasites, tels que phylloxera, champignons, chenilles, etc.

— 191429. — 26 juin 1888, Société dite : the Continental Oxygen Company limited et le sieur Chapman, représentés par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. Perfectionnements apportés dans les appareils destinés à extraire les gaz oxygène et azote de l'air atmosphérique.

— 191446. — 26 juin 1888, Johnson-Johnson, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'acide acétique et dans les appareils pour cette fabrication.

— 191452. — 23 juin 1888, Catin aîné, rue Solférino, 264, Lille. — Appareil d'épuration et de décantation des eaux.

— 191470. — 27 juin 1888, Okhuysen, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris.— Procédé perfectionné de saccharification des matières amylacées par le malt.

— 191519. — 30 juin 1888, Mann, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé de fabrication du gaz hydrogène par voie sèche.

— 191529. — 30 juin 1888, Cooper, Clayton et Holdroyd, représentés par la Société de Louis Gudman et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Perfectionnements dans les filtres.

---

(1) *Moniteur scientifique*, décembre 1888, p. 1454.

— 191533. — 30 juin 1888, Bergé, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Saccharification des matières amylacées.

— 191597. — 2 juin 1888, Salomon, représenté par Josce, rue de Bondy, 48, Paris. Produit antiseptique inoffensif.

— 191641. — 7 juillet 1888, Martin, rue des Moulins, 12, Paris. — Perfectionnement dans la fabrication du carbonate de soude.

— 191644. — 7 juillet 1888, Société E. Oates, représentée par Mennons jeune, boulevard des Capucines, 24, Paris. — Nouvelle lessive, dite *Vernivore*, pour l'enlèvement des vernis appliqués aux bois, métaux et autres matières.

— 191656. — 7 juillet 1888, Glaas, représenté par Dittmar, avenue de l'Opéra, 37, Paris. — Perfectionnements dans le procédé à nettoyer et à polir les métaux.

— 191680. — 10 juillet 1888, Langen, représenté par les sieurs Freydier-Dubreuil et Janicot, rue de l'Hôtel-de-Ville, 31, à Lyon. — Procédé pour fabriquer avec la moelle des tiges du maïs ou d'autres plantes semblables une substance d'un poids spécifique fort léger, destinée à remplacer le liège.

— 191692. — 16 juillet 1888, Desrumeaux, rue Marius, 17, à Lille. — Appareil d'épuration et de décantation.

— 191701. — 10 juillet 1885, Ducretet, rue Claude-Bernard, 75, à Paris. — Perfectionnements dans la construction des filtres à marche ascendante du liquide à épurer.

— 191801. — 13 juillet 1888, Société E. Samson et Millard fils, représentée par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de fabrication du sulfate de peroxyde de fer en vue de diverses applications.

— 191807. — 13 juillet 1888, Malignen, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements dans les filtres.

— 191819. — 16 juillet 1888, Labarre, représenté par Josse, rue de Bondy, 88, Paris. — Appareil pour la fabrication de l'acide sulfureux en dissolution.

— 191838. — 21 juillet 1888, Poncin, rue des Marronniers, 8, Lyon. — Nouveau procédé d'enrichissement de certains phosphates minéraux.

— 191839. — 18 juillet 1888, Morel et Nivière, cours Pierre-Puget, 10, à Marseille. Applications diverses de l'oxychlorure de magnésium.

— 191859. — 17 juillet 1888, Latouche, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système de production de l'acide fluorhydrique à l'état de vapeur.

— 191894. — 19 juillet 1888, Société Farbenfabriken, Vorm, Friedr, Bayer et Cᵉ, représentée par Dittmer, avenue de l'Opéra, 37, Paris. — Procédé de fabrication de mercaptoles.

— 191896. — 19 juillet 1888, Herman, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. Perfectionnements apportés à la fabrication du sulfate de soude ainsi qu'aux appareils servant à cette fabrication.

— 191915. — 20 juillet 1888, Bouchaud-Praceiq, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Mode de fabrication de l'hydroxyde de silicium (acide silicilique hydraté) dissous ou gélatineux, au moyen des roches siliceuses à bases alcalinoterreuses.

— 191954. — 21 juillet 1888, Savary, Salis et Lefort, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé industriel nouveau de réduction des carbonates et sulfates alcalinoterreux et leur transformation en oxydes basiques et en sulfures.

— 192067. — 27 juillet 1888, Société Augustin Normand et Cᵉ, représentée par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Bouilleur ou distillateur destiné à fournir de l'eau douce par la vaporisation de l'eau de mer.

— 192094. — 28 juillet 1888, Watel, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveaux procédés pour le traitement des matières premières par les dissolvants volatils.

— 192095. — 28 juillet 1888, Watel, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements aux procédés de récupération des dissolvants volatils.

— 192151. — 31 juillet 1888, Shaw, Thompson et Norvis, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans les désinfectants.

— 192170. — 1er août 1888, Latchinoff, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de production de l'oxygène et de l'hydrogène en grandes quantités au moyen de l'électrolyse de l'eau appplicable à l'aérostation, etc.

MATIÈRES COLORANTES, ENCRES.

— 191821.—16 juillet 1888, Dreyfus, représenté par Bonneville, rue de la Chaussée-d'Antin, 8, Paris.— Méthode pour la production de matières colorantes pour la teinture et l'impression des matières textiles.

— 191892. — 19 juillet 1888, Oehler, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé de production de nouvelles matières colorantes dizazoïques par la combinaison des acides amidophénolsulfonique ou amidocésolsulfonique et α-naphtylamine, et utilisation de celles-ci pour la production de matières colorantes tétrazoïques teignant la laine en violet, bleu et noir.

— 192027. — 25 juillet 1888, Wendling, représenté par le sieur Schutz, rue de la Bourse, 1, Paris. — Masse à peindre.

— 192078. — 31 juillet 1888, David fils, rue de Valence, 19, à Ruffec (Charente). — Préparation de teinture.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIBLES.

— 191906. — 19 juillet 1888, Chabert, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Substance explosive dénommée *Woonite*.

— 192036.— 25 juillet 1888, Hargrave, représenté par les sieurs Bletry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Perfectionnements aux fusées pour signaux en mer et autres usages.

— 192181. — 31 juillet 1888, Germain, à la gare de Capdenac (Aveyron).— Application du cofferdam (cellulose de la noix de coco) aux explosifs, tels que dynamite, nitrocellulose et divers de formule récente.

CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMERIE.

— 191603. — 4 juillet 1888, Société Rivière et Ce, représentée par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Procédé de fabrication des savons dits *Savons panachés*.

— 191721. — 10 juillet 1888, Petit (dame veuve), représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de purification des acides gras destinés à la fabrication des bougies stéariques.

— 191741. — 11 juillet 1888, Brullé et Lattès, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de traitement des matières grasses par l'alcool amylique.

— 191850. — 17 juillet 1888, Tall et Thompson, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication ou l'épuration de l'huile de coton.

— 191965. — 23 juillet 1888. Gassaud, rue Fénelon, 5, Paris.— Système d'épuration des huiles et corps gras facilement liquéfiables.

— 192056. — 26 juillet 1888, Manoury, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouvelle méthode d'épuration et de décoloration des huiles et matières grasses facilement liquéfiables.

— 192163. — 1er août 1888, Bollincky, représenté par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Perfectionnements apportés aux appareils à saponifier les matières grasses.

ESSENCES, RÉSINES, CIRES, CAOUTCHOUC.

— 191627. — 6 juillet 1888, Ulbing, représenté par la Société internationale des inventions modernes, boulevard Saint-Germain, 30, Paris. — Nouveau produit servant à cirer les parquets dit : *Cire universelle*.

— 191663. — 9 juillet 1888, Rahier, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. Baume ou graisse destinée à l'entretien et à la conservation des chaussures, harnais et de tous les objets en cuir.

— 191738. — 11 juillet 1888, Honnay (dame veuve), représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 35, Paris. — Moyen nouveau d'enrichir les brais que l'on obtient par une évaporation des goudrons produits par la houille.

— 192099. — 31 juillet 1888, Gautier, cours Lafayette, 1899, à Toulon. — Nouveau produit désigné sous le nom de *colle Gautier*.

— 192123. — 19 juillet 1888, Boisot, à la Teste (Gironde). — Extraction de la térébenthine.

— 192137. — 31 juillet 1888, Bourdin, rue Montorgueil, 56, Paris. — Pâte dite : *Pâte rapide*, servant au nettoyage et à l'entretien de tous les articles en fonte, tôle, fer, etc.

SUCRE.

— 191676. — 2 juillet 1888, Lacouture, de Saint-Quentin. — Perfectionnements apportés à un système de préparation hydrateur et malaxeur hydrateur pour la fabrication du lait et de la pâte de chaux employés en sucreries et en diverses industries.

— 191970.— 23 juillet 1888, Rotten, représenté par la Société Louis Gudman et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, à Paris. — Procédé de fabrication d'une poudre anhydre et sèche de maltose ou de glycose.

— 192052. — 23 juillet 1888, Leuchtenberger et Moiske, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, à Paris. — Procédé pour extraire la dextrose cristallisée et la lévulose incristallisable des mélasses.

BOISSONS.

— 191744. — 13 juillet 1888, Mussino, avenue de la Gare, 3, à Nice. — Système de liqueurs dont la spécialité est de présenter, une fois versées dans le verre, plusieurs couleurs distinctes superposées.

— 191904. — 19 juillet 1888, Pfaudler, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris.— Perfectionnements dans la fabrication et le traitement de la bière ou autres liqueurs ou breuvages fermentés.

VIN, ALCOOL, ÉTHER, VINAIGRE.

— 191412. — 25 juin 1888, Géraud, représenté par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Filtre à pression continue et constante, filtrant à l'abri du contact de l'air, pour vins, spiritueux, huiles, sirops, etc., système dit *filtre Géraud*.

— 191768. — 2 juillet 1888, Brunel, à Parignargues (Gard). — Fabrication du sylce épurateur servant à l'épuration et à la bonification du vin.

— 192128. — 30 juillet 1888, Tettelin, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé général de fabrication de la levure *Tettelin* et ses applications à la production des alcools de bon goût.

— 192129. — 27 juillet 1888, Larue, représenté par Delorme, rue Gambetta, 14, Saint-Étienne. — Mode de traitement des vins avariés.

SUBSTANCES ORGANIQUES, ALIMENTAIRES ET AUTRES, ET LEUR CONSERVATION.

— 191385. — 22 juin 1888, Roosen, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé perfectionné de conservation sous pression des substances comestibles, viandes, poissons, etc.

— 191405. — 23 juin 1888, Langen, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. Perfectionnements dans le procédé et les dispositifs pour la production du beurre factice avec obtention de lait écrémé.

— 191482. — 28 juin 1888, Peschard, representé par Fayollet, rue de Turbigo, 43, Paris. — Nouveau produit pour la conservation des substances alimentaires.

— 191648. — 7 juillet 1888, Tuck, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Perfectionnements dans les procédés de préparation du bois.

— 191653. — 7 juillet 1888, Bastien, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Méthodes, procédé et appareils pour traire ou extraire, envaisseter, transporter, conserver et consommer le lait et autres substances.

— 192152. — 31 juillet 1888, Douliot et Schweitzer, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de préparation et d'utilisation du germe du blé.

TEINTURE, APPRÊTS ET IMPRESSIONS, PAPIERS PEINTS.

— 191534. — 30 juin 1888, Grupe et Martiny, représentés par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Fabrication d'un nouveau produit dit : *Stearum* destiné aux usages du cuir, du linoléum, du caoutchouc, de la gutta-percha, etc., pour tapis, teintures, couvertures d'édifices et autres usages industriels.

— 191582. — 3 juillet 1888, Dalman et Pujadas, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Fabrication d'un nouveau produit de teinture.

— 191670. — 9 juillet 1888, Dercèly et Hatret, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de teinture en toutes couleurs, de la corne, de l'os, de l'ivoire, des bois, du corozo, du cuir, etc.

— 191808. — 13 juillet 1888, Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de teinture avec les matières colorantes azoïques. (*Invention Z. Roussin.*)

— 191979. — 24 juillet 1888, Nairn, représenté par Carinou, rue de Chabrol, 57, Paris. — Perfectionnements dans l'impression de dessins sur toile cirée pour parquets, linoléum et autres matières analogues, ainsi que dans les appareils employés pour cette impression.

— 191988. — 24 juillet 1888, Chevallot et Girrès, représentés par la Societé Matray, Schmittbuhl et Cᵉ, boulevard Henri IV, 11, Paris. — Divers apprêts hydrofuges ou mordançage des fibres textiles et leur application en teinture.

MINES ET MÉTALLURGIE.

FER ET ACIER.

— 191489. — 28 juin 1888, Théodossieff, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Nouvelle méthode pour tremper l'acier et le fer fondus et la fonte de fer.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER.

— 191610. — 4 juillet 1888, Feldmann, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé perfectionné d'extraire les métaux des terres propres ainsi que des terres alcalines par voie électrolytique.

191998. — 24 juillet 1888, Gueyraud, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé d'enrichissement des graviers et sables aurifères.

— 192087. — 28 juillet 1888, Faure, représenté par Cassalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'aluminium.

PAPETERIE.

— 191740. — 11 juillet 1888, Bouchaud-Praceiq, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Traitement spécial du kaolin et autres matières employées en papeterie en vue de rendre plus complète leur utilisation.

CUIRS ET PEAUX, CORROIERIE.

— 191375. — 22 juin 1888, Girerd, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveaux procédés d'utilisation industrielle de la cellulose.

ENGRAIS, TRAVAUX DE VIDANGE.

— 191840. — 18 juillet 1888, Société J.-P. Delattre frères et Cᵉ, à Dorignies, Douai (Nord). — Épuration et clarification des eaux vannes et production d'un phospho-guano.

NOTICES DIVERSES

Modification de la méthode d'analyse de l'azote de Kjeldal.

(*Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.*)

On sait que, dans l'analyse de l'azote par la méthode Kjeldal-Borodin, on oxyde le corps par un peu de permanganate de potasse, on dilue ensuite et on décompose finalement le sulfate d'ammoniaque formé par la lessive dans le nitromètre Borodin. L'oxyde de manganèse hydraté qui se sépare rend très difficile la lecture exacte du volume d'azote.

M. N. Panow propose d'employer le sel de Berthollet au lieu du permanganate. A part cette différence, on procède absolument comme avec le permanganate de potasse : le chlorate est réduit en poudre fine et versé par petites quantités dans le matras contenant l'acide sulfurique bouillant, jusqu'à ce que le mélange ait pris, par le fait de la réaction, la teinte jaune clair caractéristique; on chauffe encore un petit instant, puis on laisse refroidir.

L'addition du chlorate de potasse à l'acide bouillant doit se faire dès que celui-ci est retiré du feu; autrement, si le liquide est déjà quelque peu refroidi, il se produirait de très violentes détonations que l'on évitera en se conformant à cette prescription. Les tableaux d'analyses joints par l'auteur sont en général satisfaisants.

Recherche de l'antifébrine dans la phénacétine.

Par C. Schwartz.

(*Pharmaceutische Zeitschrift.*)

La grande ressemblance de l'antifébrine et de la phénacétine, au double point de vue physique et chimique, et la grande différence de prix de ces deux produits (la phénacétine coûtant quinze fois autant que l'antifébrine) peuvent, d'après l'auteur, être cause de sophisti cations de la phénacétine par l'antifébrine.

Il suffira, pour reconnaître le mélange, de chauffer le produit avec de la soude caustique en présence de chloroforme; s'il y a de l'acétaniline (antifébrine), on sentira l'odeur caractéristique de l'isonitrile.

Dosage électrolytique du cuivre.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie.*)

D'après Rüdorff (*Ber Deutsch.*, g.), ce dosage s'effectue le mieux en opérant avec la solution acidulée par l'acide nitrique. Cependant, l'addition d'acide nitrique est sujette à caution quand la solution contient du chlore. Pour éviter la perte de temps qu'entraîne la décomposition du chlore en faisant bouillir avec l'acide sulfurique, on soumet à l'électrolyse une solution ammoniacale, mais le cuivre qui s'en sépare est presque toujours fongueux. On obtiendra un dépôt de cuivre brillant et serré, compact, en ajoutant à la solution cuprique 2 à 3 grammes de nitrate de potasse ou d'ammoniaque, puis environ 10 centimètres cubes d'ammoniaque pour environ 100 centimètres cubes de solution cuprique avec 0,1 à 0,3 grammes de cuivre. La séparation du cuivre se fait alors dans la cupule de platine du pôle négatif ou sur la lamelle de platine de qualité irréprochable, et dans des limites assez étendues de force électro-motrice.

La décoloration complète de la solution marque la fin de l'opération.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Introduction à l'étude de la chimie des anciens et du moyen âge, par M. M. Berthelot, membre de l'Institut et secrétaire perpétuel, professeur au Collège de France. 1 volume grand in 8° de 326 pages avec 45 photogravures dans le texte. Librairie G. Steinheil, éditeur, rue Casimir-Delavigne, 2. Prix : 18 francs.

« La présente *introduction*, dit M. Berthelot en présentant cet ouvrage à l'Académie, fait suite à mes *Origines de l'alchimie*, qu'elle complète par des notions plus spéciales et plus techniques. Le tout, joint à la *Collection des anciens alchimistes grecs*, documents que j'ai tirés de l'oubli et interprétés, et qui constituent en quelque sorte les pièces à l'appui de toute la recherche, forme un ensemble propre à établir le caractère véritable des doctrines philosophiques, des méthodes et des pratiques de la vieille alchimie, jusqu'ici réputée absurde et imaginaire, et qui entrera désormais dans le cadre de l'histoire positive des sciences. »

Traité de microscopie médicale et pharmaceutique, par Aug. Zune, chimiste micrographe. Ce nouveau traité dont l'auteur explique le but et la nécessité paraîtra en plusieurs fascicules. Le premier fascicule vient de paraître chez J.-B. Baillière. Voici les chapitres qui y sont traités : description, choix, emploi et conservation du microscope et des appareils accessoires, réactifs, microchimiques et colorants généraux, liquides d'examen, verreries et instruments divers.

Cette livraison forme 136 pages avec 41 figures intercalées dans le texte. Prix : 3 francs. Chez J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille.

Dictionnaire abrégé des sciences physiques et naturelles, par MM. Thevenin et H. de Verigny. 1 volume in-12 de 628 pages. Ce petit dictionnaire est un véritable service rendu à tous ceux qui s'occupent des sciences naturelles. Il donne, en effet, d'une manière claire et exacte, la définition de tous les termes de ces sciences, et explique en quelques lignes, souvent en quelques mots, ce qui est sorti de la mémoire et le moyen de répondre de suite à une question posée. En vente chez Alcan libraire, boulevard Saint-Germain.

Henri Sainte-Claire Deville. Sa vie et ses travaux, par Jules Gay, docteur ès sciences, professeur au collège Louis-le-Grand.

Le nom de Henri Sainte-Claire Deville rappelle le souvenir de quelques-unes des plus fécondes découvertes de ce temps, parmi lesquelles il suffit de citer l'étude complète de l'aluminium rendu usuel; l'application du platine à la fabrication des étalons internationaux de poids et de longueur; la continuité des phénomènes physiques et chimiques établie par la découverte capitale de la dissociation, etc.

Dans l'élégant volume, orné d'un portrait en phototypie, que viennent de publier MM. Gauthier-Villars et fils, *Henri Sainte-Claire Deville, sa vie et ses travaux*, M. Gay a analysé d'une façon étendue l'œuvre du savant et dressé une liste complète, avec indications bibliographiques précises et détaillées, des mémoires publiés par lui.

Mais là ne s'est pas bornée la tâche de l'auteur; il a su réunir sur Sainte-Claire Deville des détails qui rendent la lecture de son livre des plus attachantes en nous faisant pénétrer plus avant dans l'intimité de cet homme illustre qui fut en même temps un homme de cœur, un de ceux qui par leur caractère autant que par leur savoir ont le plus honoré la France.

La science pratique. Recettes et procédés utiles, par Gaston Tissandier, rédacteur en chef du journal *la Nature*. Ce petit volume renferme, dans un format commode de 316 pages avec 71 figures dans le texte, les renseignements pratiques que le savant rédacteur trouve peu dignes de la rédaction habituelle de *la Nature* et met au second plan, sur une feuille à part, *en négligé*. Or, ces renseignements réunis en volume et édités par son libraire si intelligent font de l'argent, et il nous avoue lui-même que son premier volume a déjà eu cinq éditions. De là, publication d'un second volume et nouveau succès à espérer. Nous avons, en effet, parcouru la table et lu quelques articles de ces recettes, et nous ne pouvons qu'approuver l'idée que M. Tissandier a eue de les publier à part. Prix : 2 fr. 25 chez G. Masson, boulevard Saint-Germain, 120.

La 32e **Année scientifique et industrielle,** de M. Louis Figuier, qui vient de paraître, est un des plus intéressants volumes de cette collection, où l'on trouve résumés d'une manière si complète et si précise, les découvertes, inventions, et travaux accomplis, dans l'ordre scientifique et industriel, pendant l'année écoulée.

Une gravure représentant la tour Eiffel, et sa hauteur comparée à celle des principaux monuments du globe, sert de frontispice à ce volume de plus de 600 pages, qui continue avec le même soin et le même succès une publication tellement connue du public et des savants qu'il suffit d'en rappeler le nom pour en constater l'utilité et la valeur.

Librairie Hachette (1 vol. in-16, br. Prix : 3 fr. 50).

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME III[e]. — I[re] PARTIE

Livraison 569 — MAI — Année 1889

LES PROGRÈS DE LA TEINTURE PENDANT LE DEUXIÈME SEMESTRE 1888

Par le docteur PAUL JULIUS.

Note sur la théorie de la teinture et sur les causes des taches observées dans la teinture des draps.

E. Knecht (1), en vue d'éclaircir la théorie encore très incomplète de la teinture des fibres animales par les matières colorantes artificielles basiques, fuchsine et analogues, teint la laine et la soie en bains de fuchsine et dose l'acide chlorhydrique resté en dissolution.

Durant toute l'opération, le bain reste neutre ; l'acide chlorhydrique du sel de rosaniline se sature, au fur et à mesure que la base colorante s'unit à la fibre, par de l'ammoniaque et sans doute aussi par d'autres produits basiques de décomposition de la molécule albuminoïde. D'un autre côté la laine, plongée dans une solution aqueuse incolore de rosaniline, se teint en nuances rouge fuchsine nitreuses sans qu'il soit besoin d'ajouter un acide. La fibre elle-même semble jouer ici le rôle d'un acide.

L'auteur admet, en conséquence, que la teinture de la laine par les matières colorantes basiques n'est pas une simple absorption mécanique, mais bien certainement une action chimique caractérisée par la constance des proportions des constituants qui s'unissent pour engendrer une laque colorée.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas possible de dire quels sont le ou les composés qui se forment. La molécule albuminoïde qui constitue les fibres, laine ou soie, est très complexe ; peut être même n'est-elle pas unique. A peine savons-nous la composition centésimale brute de ces composés et nous n'avons aucune donnée sur la grandeur moléculaire à laquelle nous pourrions la rapporter.

Parmi les produits d'hydratation de la laine et de la soie, sous l'influence des acides dilués, de l'eau de baryte, etc., on a rencontré des acides amidés bien connus, appartenant à la série aromatique, aussi bien qu'à la série grasse.

On ne peut raisonnablement admettre que ces composés sont des produits de décomposition profonde de la fibre, que les groupes amidés et carboxyle, le noyau benzine se sont formés de toutes pièces aux moyens d'éléments disparates, séparés de la molécule complexe de la fibre et rassemblés ensuite, sous la seule influence de l'acide sulfurique

(1) *Berichte*, 1888, p. 1557 et 2804.

étendu et bouillant. L'analogie porte à croire que ces groupements existent comme tels dans la molécule primitive, soudés à d'autres groupes d'atomes beaucoup plus compliqués. Si cette manière de voir était prouvée, la théorie chimique de la teinture serait du coup mise hors de toute contestation. On comprendrait alors que la laine et la soie retiennent indifféremment les matières colorantes basiques (fuchsine et dérivés) et les matières colorantes acides (ponceaux, etc.). Dans le premier cas, la molécule de kératine ou de fibroïne intervient par ses groupements carboxyle et, s'unissant à la base colorante, rosaniline ou analogues, engendre une laque insoluble ou très peu soluble, véritable sel d'acide organique complexe. Dans le second cas il se produit encore une laque, un sel analogue, mais alors la kératine ou la fibroïne joue le rôle de base, grâce aux groupements amidogènes qu'elle contient.

Dans une autre série d'expériences, l'auteur a introduit de la laine bien épurée dans un bain bouillant de 2 parties d'acide sulfurique et 3 parties d'eau. Après une demi-heure, la laine commence à se dissoudre et, au bout de deux heures, elle est entièrement fondue, à un très faible résidu près. On étend d'eau et l'on filtre.

La liqueur brune claire, limpide, fournit avec les solutions aqueuses de couleurs artificielles acides, des précipités floconneux, fortement colorés, insolubles dans l'eau et dans les acides étendus, aisément solubles au contraire dans les lessives alcalines. Les acides déplacent de nouveau les laques de leurs solutions alcalines.

Cette liqueur précipite le tanin en flocons volumineux gris, le bichromate en petits flocons jaunes cristallins.

En la neutralisant avec précaution, on obtient un précipité blanchâtre, caséeux, qui, filtré, lavé et séché donne une masse brune, amorphe, dure, aisément soluble dans les alcalis, difficilement dans les acides moyennement concentrés, et insoluble dans l'eau. Sa dissolution dans l'acide sulfurique dilué offre tous les caractères de la solution primitive.

En présence de ces faits, on pouvait supposer que c'est la leucine, la tyrosine, ou un autre acide amidé obtenu par hydratation de la laine, qui se combine avec la matière colorante; mais l'auteur s'est assuré que ni la leucine, ni la tyrosine, en solution acide, ne forment de laques avec les couleurs d'aniline, fuchsine et ses dérivés.

On a préparé, comme on l'a vu plus haut, en mélangeant la solution sulfurique de la laine avec une solution de matière colorante, la laque du cristal ponceau 6 R (Caselle) et celle du bleu soluble (?).

La première représente environ le dixième du poids de la laine employée; après dessiccation elle forme une masse brillante presque noire, rouge par transparence, insoluble dans l'acide sulfurique étendu et froid; elle est un peu soluble dans l'eau bouillante d'où elle se sépare, par le refroidissement, en ramifications microscopiques. La laque se dissout facilement dans les lessives alcalines d'où l'addition d'un acide la sépare inaltérée. Elle est insoluble dans l'éther et le sulfure de carbone, un peu soluble dans l'alcool.

Les propriétés de la laque du bleu soluble sont analogues à celles de la laque précédente. La masse desséchée est poreuse, à éclat métallique marqué.

En dissolvant de la laine dans de la soude caustique étendue, précipitant la liqueur par l'acide sulfurique et séparant, par le filtre, le volumineux précipité formé dans ces circonstances, la liqueur filtrée donne également des laques insolubles avec les couleurs artificielles acides.

La même production s'observe avec les dissolutions de soie dans l'acide snlfurique moyennement concentré.

Des fibres animales on peut donc dériver des substances qui offrent la propriété de former des laques insolubles avec les couleurs d'aniline qui teignent ces fibres directement sur bains acides. Ces substances préexistent-elles dans la fibre où s'y forment-elles seulement au cours de la teinture par l'action de la liqueur acide bouillante? C'est là une question que l'auteur examine et dont il fera connaître la réponse dans un prochain travail.

La publication du mémoire, dont on vient de lire un résumé, a décidé F. Breinl à faire connaître les résultats auxquels l'a conduit une étude analogue encore inachevée (1).

A vrai dire, les recherches n'ont pas eu le même but que celles de Knecht, d'établir une théorie de la teinture des laines. Le but poursuivi, essentiellement pratique, était de donner l'explication des irrégularités observées non rarement dans la teinture des lainages.

Dans ces dernières années on a soumis souvent, à l'expertise de l'école impériale-royale des métiers à Bielitz, des tissus de laine, des draps surtout dont la teinture présentait des inégalités très marquées. Ces accidents ne pouvaient dans la plupart des cas, être attribués à des défauts de manipulation : on observait en effet que, dans un même bain, surveillé par le même contre-maître, quelques pièces sortaient parfaitement unies tandis que d'autres étaient tachées.

Causes des taches dans la teinture des draps. — Les praticiens les plus expérimentés étant d'opinions différentes, souvent contradictoires, et l'examen microscopique et physique du tissu n'ayant rien pu nous apprendre sur la cause de ces taches, nous avons cherché par une voie indirecte, à nous renseigner, en faisant agir sur la laine les divers réactifs et produits employés dans son lavage, l'épuration, les opérations de filature, etc.

Cependant, dans des draps teints en bleu de bois, nous avons observé des taches presque noires, et ici l'examen microscopique rendait manifeste que la fibre, aux endroits tachés, avait subi une profonde altération, semblable à celle que causent à la laine les lessives alcalines fortes. Cette observation pouvait limiter le champ de nos recherches ; celles-ci ont été étendues cependant aux acides et à certains sels.

Pour nous rendre compte de la façon dont agissent les produits chimiques employés au lavage de la laine brute qui n'auraient été qu'incomplètement éliminés avant les opérations de teinture, nous avons trempé partiellement des laines blanches (en écheveaux ou en tissus), dans des lessives de soude carbonatée, de soude caustique et de savon, et dans des acides étendus ; nous les avons séchées ensuite ; quelques échantillons ont été décatis, c'est-à-dire exposés à la vapeur d'eau bouillante. On a teint ensuite en couleurs substantives (teignant directement) acides ou basiques et en couleurs adjectives (teignant par l'intermédiaire de mordants).

Les échantillons obtenus montraient souvent des défauts analogues à ceux des produits commerciaux qui nous avaient été soumis et dans certains cas l'analogie était si complète que nous en avons déduit avec certitude la cause des taches observées dans la teinture en grand.

Les différences de teinte entre les portions imprégnées de produit chimique et les autres étaient d'autant plus marquées que l'échantillon avait été séché à plus haute température et surtout soumis au décatissage.

Tantôt les portions traitées étaient plus claires que le reste, tantôt plus foncées. Ces différences restent souvent très sensibles même après *plusieurs lavages* à l'eau bouillante précédant la teinture. Il est bon de noter que, dans ce cas, on a insisté sur le lavage aussi longtemps que les eaux contenaient des traces décelables à l'analyse chimique des alcalis ou acides employés.

Comme acide, nous n'avons essayé jusqu'ici que l'acide sulfurique à la concentration de 4° Baumé, tel qu'il est employé en général pour le carbonisage.

Les différences de teinte sont toujours perceptibles, dès les premiers moments de la teinture, avec les échantillons traités par les acides : les nuances des couleurs basiques (fuchsine, etc.), sont plus claires, les nuances de couleurs acides (écarlates, ponceau, etc.), plus foncées dans les taches acides que dans la laine environnante. Mais ces

(1) *Zeitschrift für ang. Chemie*, 1888, p. 690.

différences s'effacent par un long séjour dans le bain de teinture au point de disparaître tout à fait, surtout lorsque l'acide employé ne marquait que 1° ou 2° Baumé, que l'on n'a pas vaporisé, enfin que l'on a plusieurs fois lavé au bouillon avant la teinture.

Un échantillon, mi-partie imprégné d'acide à 4° Baumé, essoré et séché, en arrivant dans un bain de couleur acide, tel que ponceau ou carmin d'indigo, se teint instantanément beaucoup plus dans les endroits traités. Toutefois la différence, énorme au début, s'estompe peu à peu, de telle sorte qu'après un séjour assez long dans le bain de teinture, on ne remarque plus de tache plus foncée aux endroits acides qu'en examinant l'échantillon par transparence.

Mais si l'échantillon, trempé d'acide sulfurique à 4° Baumé, est de plus vaporisé avant la teinture, la teinte plus foncée persiste, sur les parties acides, même après 2 heures de bouillon.

Les essais de teinture des laines à taches acides avec des couleurs qui nécessitent l'intermédiaire d'un mordant, n'ont pas donné, jusqu'ici, de résultats assez concordants pour que nous en puissions tirer des conclusions générales.

Les inégalités de teinture causées par des réactifs alcalins sont plus constantes et plus profondes.

On a trempé partiellement les échantillons de laine dans des lessives à 0.5, 1 pour 100 de soude caustique ou carbonatée, séché à chaud, quelquefois vaporisé. Dans ce dernier cas, la fibre ressort visiblement altérée : les parties alcalines sont colorées en brun plus ou moins marqué et leur résistance est diminuée. Lorsque l'altération est profonde, la fibre se brise, sous la pression des doigts, en tout petits brins frisés, en forme de fer à cheval.

Si l'on teint des laines ainsi traitées, après les avoir une seule fois humectées avec de l'eau chaude, en bains neutres de couleurs basiques, les places alcalines, surtout si l'on a traité par la soude caustique, apparaissent plus pâles, sans doute parce que l'alcali provoque la séparation de la base colorante incolore et agit ainsi comme une sorte de réserve. Mais si on lave au préalable jusqu'à disparition de toute réaction alcaline, les endroits traités par l'alcali paraissent au contraire plus foncés que le reste.

Il est singulier que, dans certaines circonstances encore mal déterminées, les places alcalines se teignent également en nuances plus foncées avec certaines matières colorantes *acides*. Ce fait se produit à chaque fois, par exemple, avec des bleus alcalins.

Après mordançage, les nuances sont aussi plus foncées aux places modifiées par l'alcali. C'est du moins ce qui se produit en général avec les mordants de fer, d'alumine et de cuivre; avec les mordants chromiques, les différences s'effacent le plus souvent jusqu'à devenir insensibles. L'effet est surtout marqué lorsque l'on teint les laines mordancées en campêche.

Les taches de soude sur tissu de laine offrent toujours une accumulation de matière colorante sur les bords, l'intérieur apparaissant plus pâle. Plus les taches sont grandes, plus cette différence est marquée. L'examen de la fibre montre que l'altération est plus forte à la périphérie qu'au centre des parties humectées d'alcali sans doute par suite d'un phénomène de capillarité.

Pour s'assurer que la nuance plus foncée des taches est réellement due à une accumulation de matière colorante et non, comme on pourrait le prétendre, à la nuance de fond brunâtre de la laine traitée par l'alcali, on a déterminé les cendres de poids égaux de la laine alcaline et de la laine non traitée, mordancées toutes deux dans les mêmes bains et teintes ensemble au campêche. On a trouvé pour la première 2.35 pour 100 de cendres ; pour la seconde 2.06 pour 100. D'une autre part, on a extrait la matière colorante de semblables échantillons, par décoction avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. En comparant les bains obtenus au colorimètre, on a reconnu que les parties foncées de la laine contenaient au moins deux fois autant de matière colorante (hématéine) que les parties saines.

En cherchant à nous expliquer les faits, nous avons supposé que l'action de l'alcali sur la laine engendre un ou plusieurs composés, sans doute de nature acide, qui jouissent de la propriété, analogue à celle des tanins, de précipiter les matières colorantes basiques et les sels métalliques, et que ce sont eux qui communiquent à la laine une affinité plus marquée pour ces substances.

Ces composés peuvent être insolubles ou solubles. Dans ce dernier cas, comme les matières colorantes substantives, les tanins, etc., leur affinité propre pour la fibre les y retient malgré des lavages répétés.

De même nous devions supposer que l'action des acides sur la laine engendre des produits de décomposition donnant avec les sulfodérivés colorants des combinaisons insolubles.

On connaît aujourd'hui un certain nombre des dérivés produits par l'action des alcalis ou des acides sur la molécule albuminoïde de la laine, tels que la leucine, la tyrosine, l'acide asparagique et d'autres. Nous avons essayé l'action de la leucine et de l'acide asparagique et de ses sels sur quelques matières colorantes et mordants.

Les dissolutions de leucine ne précipitent que très incomplètement les solutions de couleurs basiques. La précipitation est plus marquée avec les sels de leucine.

Ni la leucine, ni ses sels ne précipitent les couleurs acides ou les mordants ordinaires.

Enfin les dissolutions saturées à froid d'acide asparagique ou de ses sels alcalins ne troublent pas les solutions des colorants basiques ou acides ou des mordants.

D'après cela, on ne pourrait expliquer les teintures plus nourries obtenues avec la laine traitée par des alcalis, dans les bains de matières colorantes basiques, qu'en admettant, ce qui semble peu probable, que la dissolution alcaline de leucine formée par l'action de l'alcali, demeure fixée comme telle sur la fibre.

N'ayant pas à notre disposition d'autres produits de décomposition définis de la laine, nous avons examiné les solutions obtenues en faisant bouillir la laine avec des alcalis et des acides. Nous avons procédé à peu près de la même manière que Knecht. Toutefois nos recherches ont été étendues aux matières colorantes basiques et aux mordants que cet auteur a laissés de côté, en sorte que nous pensons intéressant de les relater.

D'un autre côté, quelques praticiens nous ayant affirmé que des taches pouvaient se produire lorsque le tissu, mouillé par places avec de l'eau, était soumis au décatissage et teint ensuite, nous avons aussi examiné les produits de décomposition résultant de l'action de l'eau sous pression sur la laine. De fait, nous avons vérifié que des pièces humectées d'eau par place, vaporisées, bien également mouillées ensuite et teintes, se tachaient aux endroits touchés par l'eau avant le décatissage.

La laine est attaquée par l'eau bouillante même sous la pression ordinaire. Il se forme, très lentement à la vérité, des bases volatiles et de l'hdrogène sulfuré.

Action de l'eau sur la laine. — En chauffant pendant quelques heures de la laine avec de l'eau, en tubes scellés à 150° environ, elle se dissout entièrement. La liqueur jaune brune a une odeur nauséabonde, une réaction fortement alcaline et, lorsqu'on l'acidule, elle donne un précipité floconneux poisseux.

Cette liqueur précipite les sels des terres et des métaux lourds, à l'exception des chromates ; elle donne des précipités très fortement colorés avec les couleurs basiques et les azoïques dérivés de la benzidine. Mais avec la plupart des couleurs acides, fuchsine acide, ponceau et autres, elle ne donne de précipités colorés que si l'on acidule.

En ajoutant avec précaution de l'acide sulfurique étendu, pour neutraliser autant que possible la dissolution aqueuse de la laine, et jusqu'à réaction acide faible, filtrant pour séparer le précipité qui se forme dans ces circonstances, on obtient un liquide limpide qui fournit avec *toutes* les matières colorantes acides, azoïques, dérivés sulfoniques des rosanilines, etc., des laques très colorées. On a des laques semblables même avec les dissolutions des couleurs basiques, lorsque la réaction acide n'est pas trop marquée. Avec le bichromate de potasse, on a un précipité jaune; avec les autres

mordants, sels de fer, d'alumine, etc., on n'obtient rien tant que la réaction reste acide (à cause de la présence de sels ammoniacaux et de bases organiques, il est difficile d'arriver à la neutralité); mais si l'on ajoute quelques gouttes d'alcali, on observe, avec la plupart des mordants, des précipités assez abondants.

Le produit qui se sépare à la neutralisation de la solution aqueuse de laine, lavé à fond, se comporte à l'égard des matières colorantes à peu près comme la laine; toutefois il paraît pouvoir absorber une quantité de pigment plus forte.

Action de l'acide chlorhydrique. — On a fait bouillir de la laine avec de l'acide chlorhydrique étendu de son poids d'eau jusqu'à dissolution à peu près complète. La liqueur brune, étendue d'eau et filtrée, se comporte comme la dissolution sulfurique de Knecht (1). Elle précipite les couleurs acides et donne un précipité jaune avec le bichromate. De plus, elle forme des laques insolubles avec presque toutes les matières colorantes acides même celles dont les radicaux acides sont solubles dans les liqueurs acides étendues, telles que le violet acide, le ponceau, le carmin d'indigo, etc. Font exception toutefois la fuchsine acide et le vert soluble.

La liqueur ne précipite pas, en raison de sa forte acidité, les couleurs basiques ni les mordants, sels d'alumine, de fer et autres.

En neutralisant avec précaution, au moyen de soude caustique, on obtient un précipité floconneux qui se comporte comme celui que la neutralisation par un acide sépare de la solution aqueuse de la laine. La liqueur filtrée, même lorsqu'elle offre encore une réaction acide donne des laques avec toutes les couleurs *basiques*; elle en donne aussi avec la plupart des couleurs acides. Avec les fuchsines acides toutefois, le précipité lorsqu'il s'en forme, est toujours très faible ; cette circonstance est à rapprocher de la façon dont se comportent ces pigments dans la teinture ; on sait en effet que les bains de fuchsine acide s'épuisent beaucoup moins que ceux des autres matières colorantes acides.

Action des alcalis. — En faisant bouillir jusqu'à dissolution de la laine dans une lessive caustique à 10° Baumé, et neutralisant avec de l'acide chlorhydrique, il se sépare aussi un précipité floconneux qui semble identique à ceux que l'on obtient avec l'eau ou avec l'acide chlorhydrique.

La liqueur neutralisée filtrée donne des précipités avec *toutes* les matières colorantes basiques, avec les sels de fer, d'alumine, etc. Les laques des matières colorantes basiques se forment même lorsque la liqueur est franchement acidule.

Dans les solutions de couleurs acides, la liqueur neutre ne donne que peu ou point de précipité ; mais, si l'on ajoute quelques gouttes d'acide, il y a formation de laques avec toutes ces couleurs sans exception.

Il ressort de ces essais que, parmi les produits de dédoublement de la laine, sous l'influence de l'eau, des alcalis, des acides, il existe des produits solubles et d'autres insolubles dans l'eau, ayant la propriété de séparer de leurs dissolutions, sous forme de laques insolubles, la plupart des matières colorantes et des mordants.

C'est à la présence de semblables produits qu'il faut attribuer les inégalités qui s'observent souvent dans la teinture des tissus de laine.

Qu'un tissu de laine mouillé par places ou inégalement, soit soumis au décatissage, ou que l'on expose à la vapeur humide un tissu froid, il se formera aux endroits mouillés d'autant plus de ces produits de dédoublement que le contact de l'eau aura été plus prolongé, au sein de la chaleur humide.

S'il reste dans la fibre des composés alcalins, savons ou sels de soude laissés par un lavage imparfait après les opérations préalables de préparation de la fibre ou du tissu, le phénomène sera plus accentué et il pourra se produire des taches permanentes et très marquées.

L'auteur termine en faisant observer que tout cet ensemble d'observations donne un

(1) Voir plus haut.

appui solide à la théorie chimique de la teinture. Il partage à cet égard les vues de Knecht que nous avons relatées plus haut.

P. Richard (1) a publié une série d'expériences sur la laine qui semblent donner raison à l'hypothèse de Knecht, d'après laquelle la molécule albuminoïde complexe de la fibre animale contiendrait tout formés les radicaux AzH^2 et CO^2H que l'on retrouve dans ses produits de dédoublement. La laine se comporte à l'égard de certains réactifs et des matières colorantes comme un acide amidé. Elle joue le rôle d'acide avec les matières colorantes basiques, le rôle de base avec les couleurs acides.

En laissant macérer pendant 24 heures de la laine dans un bain de nitrite de sodium à 15° centigrades, la fibre se colore en jaune paille. En la passant ensuite dans une dissolution alcaline de phénol, elle vire au rouge brun ; dans une dissolution de résorcine, au rouge brique ; dans l'acide pyrogallique, l'α-naphtol et le β-naphtol, au rouge brique et au brun.

Au contact de l'acide chlorhydrique moyennement concentré, ces nuances changent plus ou moins.

Si, avant de plonger la laine passée au nitrite dans les bains de phénol, de résorcine, etc., on la laisse séjourner 24 heures dans de l'eau ammoniacale, les colorations sont plus foncées.

La fibre paraît donc réagir avec le nitrite et engendrer quelque combinaison analogue à un diazodérivé, capable de s'unir aux phénols, etc.

Il faut remarquer que les phénomènes observés avec le nitrite sont différents de ceux que présente la laine nitrée. Celle-ci est plus ou moins jaune et développe dans des bains alcalins des nuances orangées ; mais ces nuances ne changent pas lorsqu'au bain alcalin on ajoute un phénol. Elles sont dues sans doute à la formation de dérivés nitrés, dont les sels, comme il arrive communément, ont une coloration plus marquée qui se développe par le séjour ultérieur dans le bain d'alcali.

L'analogie avec les diazodérivés va plus loin ; que l'on fasse bouillir avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique la laine traitée par le nitrite, la coloration jaunâtre ne change pas beaucoup ; mais si l'on plonge ensuite la laine dans un bain diazoïque, par exemple dans une solution de chlorure de diazonaphtaline, elle vire aussitôt au rouge orangé, comme si le diazodérivé primitif s'était transformé en un phénol correspondant.

La soie se comporte, dans ces circonstances, à peu près comme la laine.

(*A suivre.*)

FORMATION DE L'ACIDE SACCHARIQUE COMME RÉACTION CARACTÉRISTIQUE DE LA DEXTROSE

Par MM. R. Gans et B. Tollens.

(*Liebig's Annalen*, vol. 249, livr. 2 et 3.)

On se bornait jadis à dire, quand une substance végétale réduisait directement, ou après échauffement avec une petite quantité d'acide chlorhydrique, la liqueur de Fehling, qu'il y avait ou qu'il s'était formé du « sucre de raisin ». Aujourd'hui, pour se prononcer sur ce sujet, d'autres expériences sont nécessaires.

Il faut tout d'abord établir, si l'on est réellement en présence d'un *hydrate de charbon*, et pour cela on met à profit le fait découvert par l'un de nous avec de nombreux colla-

(1) *Journal Chem. Soc.*, 1888, p. 841.

borateurs (1), que tous les véritables hydrates de charbon fournissent de l'acide lévulinique par l'échauffement avec de l'acide chlorhydrique. On traite la substance à essayer d'après la méthode de Wehmer et Tollens (2).

Mais au cas où cela est impossible, il faut préparer les hydrates de charbon à l'état pur et chercher à les caractériser par des réactions et par la préparation de dérivés spéciaux, de façon à pouvoir se prononcer sur la présence de telle ou telle autre glycose, de l'arabinose, etc., c'est-à-dire, isoler les corps chimiques dont se composent les hydrates de charbon complexes.

Comme on le sait, dans l'étude des matières sucrées, on a recours aux recherches polariscopiques, à la réaction de la phénylhydrazine, à différentes réactions de coloration, à la réduction de la liqueur de Fehling, etc.

L'excellent réactif introduit par E. Fischer, la *penylhydrazine*, ne donne pas cependant toujours des résultats concluants, vu que les points de fusion des phénylosazones de quelques glucoses importantes coïncident ou sont très près l'un de l'autre. C'est ainsi que la *phényldextrosazone* et la *phénylllévulosazone* fondent toutes les deux à 204° ; trois phénylosazones, celles de l'*arabinose*, du *sucre de bois* et de la *β-acrose*, récemment obtenue par E. Fischer (3), ont leurs points de fusion situés vers 160°.

Dans quelques cas, la réduction différente de la liqueur de Fehling a fourni un point d'appui pour distinguer diverses matières sucrées (4).

Les nombres fournis par les recherches polariscopiques sont de peu de valeur dans l'étude des mélanges inconnus, étant donné qu'ils n'indiquent que la moyenne des déviations peut-être très différentes produites par chacune des parties constituantes.

Les réactions de coloration proposées par Ihl (5) et Molisch (6), ne sont utiles que dans des cas isolés. Ainsi, Selivanoff (7), préconise la coloration rouge produite par l'acide chlorhydrique et la résorcine, comme réaction de la lévulose. On peut encore reconnaître l'arabinose [et le sucre de bois], par la coloration rouge qu'elle donne avec l'acide chlorhydrique et la phloroglicine.

Tous ces moyens étant insuffisants, la seule ressource qui reste, c'est d'avoir recours à des réactions qui fournissent, avec différentes glucoses, des dérivés faciles à distinguer les uns des autres.

De ces réactions, la seule qui ait été mise à profit pour déceler la *galactose*, est la formation connue depuis longtemps de l'*acide mucique* dans l'action des agents oxydants sur quelques hydrates de charbon.

Pour la dextrose et la lévulose, on ne connaissait pas jusqu'ici de réactions de cette nature.

I. — Détection de la dextrose par la formation de l'acide saccharique dans l'oxydation par l'acide azotique de 5 grammes de différents hydrates de charbon.

L'absence d'une réaction spéciale, qui pourrait servir à déceler la dextrose ou des groupes de dextrose, nous a décidés à chercher une méthode aussi sûre que possible pour la détection de cette matière sucrée.

Nous avons pensé que, de même que la réaction caractéristique de la galactose est la formation de l'acide mucique dans son oxydation par l'acide azotique, l'oxydation par l'acide azotique pourrait également fournir un bon résultat dans le cas de dextrose,

---

(1) *Liebig's Annalen*, vol. 175, p. 181 ; vol. 198, p. 240 ; vol. 206, p. 207, 231 ; vol. 227, p. 228 ; vol. 232, p. 193 ; vol. 243, p. 314.

(2) *Liebig's Annalen*, vol. 243, p. 314.

(3) *Moniteur scientifique*, 1887.

(4) Voir, par exemple, Dafert, *Berichte der Deutsch. Chem. Ges.*, vol. 17, p. 229.

(5) *Chemiker Zeitung*, vol. 20, p. 3388.

(6) *Monatsch. der Chemie*, vol. 7, p. 198.

(7) *Berichte*, vol. 20, p. 181.

si l'on pouvait arriver à reconnaître avec certitude le *produit d'oxydation de la dextrose*, l'*acide saccharique*, et à en faire une preuve de la préexistence de la dextrose. Mais, à côté de la sûreté nécessaire de la méthode, il fallait encore résoudre la question si, en dehors de la dextrose, d'autres glucoses ne fournissent pas, dans les mêmes conditions, de l'acide saccharique. La réponse négative de cette question était probable, mais nullement certaine.

Dans ce but, nous avons institué une série d'expériences sur l'oxydation de différentes glucoses par l'acide azotique. Pour éviter la présence, dans le produit d'oxydation, de l'acide azotique ou de ses sels (azotate de potasse) qui entrave singulièrement les opérations subséquentes, nous avons modifié le procédé primitif de Sohst et Tollens (1), en évaporant le produit à consistance sirupeuse, au lieu de l'évaporer au tiers de son volume. Dans quelques cas, nous avons cherché à chasser entièrement l'acide azotique qui restait dans le produit après ce traitement, en ajoutant de l'eau et en évaporant à plusieurs reprises. Plus tard, nous avons réduit le volume de l'acide azotique employé pour l'oxydation : dans la plupart de nos expériences, nous avons employé 5 à 6 parties d'acide azotique d'une densité de 1.15 pour une partie de matière sucrée. Les hydrates de charbon qui ne contiennent que peu de dextrose (la raffinose, par exemple), peuvent être traités par 4 parties d'acide azotique.

L'élimination suffisante de l'acide azotique se reconnaît par ce que le sirop, jusque-là incolore, commence à se brunir fortement.

a) *Dextrose.*

5 grammes de dextrose ont été évaporés à consistance sirupeuse au bain-marie avec 30 centimètres cubes d'acide azotique d'une densité de 1.15. Ce sirop a été redissous dans 20 centimètres cubes d'eau, et la solution obtenue a été neutralisée avec précaution *à chaud* par du carbonate de potasse. Comme dans toutes les autres expériences, la solution s'est colorée en brun. Il faut éviter d'employer un grand excès d'alcali, attendu qu'il exerce une influence préjudiciable.

Nous avons ajouté ensuite un peu d'acide acétique, évaporé le liquide à consistance sirupeuse et traité par quelques gouttes du même acide. Il s'est immédiatement formé du *bisaccharate de potasse*. Le précipité a été placé sur de la porcelaine dégourdie, qui a bien absorbé la liqueur mère, redissous dans une *petite quantité* d'eau, et, après recristallisation, nous l'avons de nouveau placé sur de la porcelaine dégourdie et aspergé d'une petite quantité d'eau au moyen d'un pulvérisateur. Cette opération a été répétée jusqu'à ce que le saccharate acide de potasse soit devenu exempt d'acide oxalique qui se formait toujours dans l'oxydation.

Pour établir l'identité de l'acide saccharique, nous avons préparé son sel argentique. A cet effet, nous avons dissous le bisaccharate de potasse dans l'eau, filtré, neutralisé par de l'ammoniaque et ajouté une solution d'azotate d'argent, dont la teneur en azotate d'argent anhydre, représentait une fois et demie le poids du bisaccharate de potasse. Le *saccharate neutre d'argent*, $C^6H^8Ag^2O^8$, forme un précipité laiteux qui devient pulvérulent, si l'on agite longtemps le liquide. Ce précipité a été filtré, lavé avec une quantité modérée d'eau et desséché dans un endroit obscur sur de l'acide sulfurique.

5 grammes de dextrose ont fourni 3 gr. 6 de bisaccharate de potasse brut, 1 gr. 8 de sel pur, et 2 grammes de saccharate d'argent.

A l'analyse, 0 gr. 25722 de saccharate d'argent calciné dans un creuset, ont fourni 50.81 pour 100 Ag. Théorie : $C^6H^8Ag^2O$.... 50.44 pour 100.

b) *Sucre de canne.*

Le sucre de canne se décompose en dextrose et lévulose sous l'action des acides

(1) *Liebig's Annalen*, vol. 245, p. 1.

étendus, et fournit, ainsi que l'on sait depuis longtemps, de l'acide saccharique, étant oxydé.

Nous avons opéré sur les mêmes quantités et de la même manière que dans l'expérience précédente. Comme nous nous y attendions, 5 grammes de sucre de canne n'ont fourni que 1 gr. 1 de saccharate d'argent.

A l'analyse, 0 gr. 212 de saccharate d'argent ont donné 0 gr. 108 Ag.

		Théorie : $C^6H^8Ag^2O^8$.
Ag.	50.44 pour 100.	50.44 pour 100.

c) *Inuline.*

En oxydant de l'inuline, nous n'avons obtenu ni acide mucique, ni acide saccharique.

d) *Galactose.*

Nous avons fait trois expériences avec de la galactose, en employant chaque fois 5 grammes de substance. Dans deux cas, cette quantité a été oxydée par 30 centimètres cubes d'acide azotique, et, dans le troisième cas, par 20 centimètres cubes d'acide azotique. La galactose donnant naissance, dans son oxydation, à une grande quantité d'acide mucique, qui épaissit le produit de la réaction, il est difficile de chasser par une seule évaporation l'acide azotique.

Dans la première expérience, la galactose a fourni 76.94 pour 100 en poids d'acide mucique. La portion filtrée, neutralisée par du carbonate de potasse et traitée par de l'acide acétique, a donné en outre une quantité notable d'azotate de potasse, en sorte qu'il a été impossible de se rendre compte de la présence éventuelle de l'acide saccharique.

Dans la deuxième expérience, nous avons ajouté, après l'évaporation, une petite quantité d'eau, évaporé de nouveau et répété cette opération jusqu'à ce que l'acide azotique semblât être éliminé. Le rendement en acide mucique était de 79.16 pour 100. Comme dans la première expérience, la portion filtrée a été neutralisée par du carbonate de potasse, évaporée et traitée par de l'acide acétique. Il s'est formé un dépôt cristallin qui a été purifié par exposition sur une plaque poreuse et recristallisation réitérée. Ce dépôt contenait, à côté de quelques aiguilles d'azotate de potasse, une poudre cristalline. Celle-ci était peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, contenait encore de l'acide oxalique et était trop peu considérable pour pouvoir être soumise à l'analyse.

Dans la troisième oxydation (par 20 centimètres cubes d'acide azotique), le produit contenait encore, après la première évaporation, de l'acide azotique que nous n'avons réussi à chasser qu'après quatre évaporations successives. Le rendement en acide mucique était dans ce cas de 63.6 pour 100.

La portion filtrée et concentrée a été traitée par du carbonate de potasse et de l'acide acétique, et a fourni un dépôt semblable à celui décrit plus haut, et qui se boursouflait fortement étant chauffé sur une plaque de platine. Débarrassé de l'acide oxalique, ce dépôt pesait 0 gr. 4. Pour transformer le sel potassique dans le sel argentique, nous avons ajouté de l'azotate d'argent, et il s'est formé immédiatement un précipité qui ressemblait à du saccharate d'argent. Mais la petite quantité de substance a rendu impossible d'effectuer le dosage de l'argent.

Nous n'avons donc pas réussi à préparer sûrement du saccharate d'argent à l'aide de 5 grammes de galactose, attendu que les petites quantités obtenues de sel argentique pouvaient provenir de l'acide mucique resté en solution (Voyez plus bas les expériences sur la raffinose et le sucre de lait).

e) *Sorbine* (*sorbose*).

L'oxydation de 5 grammes de sorbine par 30 centimètres cubes d'acide azotique n'a fourni ni acide mucique, ni acide saccharique.

f) *Arabinose.*

5 grammes d'arabinose ont été oxydés par 20 centimètres cubes d'acide azotique. Après la première évaporation, le produit ne contenait plus d'acide azotique. Il ne s'est pas formé d'acide mucique. Le produit d'oxydation a été neutralisé par du carbonate de potasse, évaporé et traité à plusieurs reprises par l'acide acétique et a laissé déposer un corps cristallin qui, examiné au microscope, était composé par de petits cristaux triangulaires. Après deux recristallisations, ce précipité pesait 0 gr. 46.

Par l'addition d'azotate d'argent, la solution de ce corps est devenue foncée et a fourni un précipité noir, qui contenait de l'argent. Le rendement a été trop peu considérable pour que le produit ait pu être soumis à l'analyse. Du reste, d'après l'aspect et autres propriétés de ce précipité, il ne pouvait pas être le saccharate neutre d'argent.

g) *Sucre de lait.*

Nous avons fait deux expériences avec du sucre de lait : dans l'une nous avons employé 30 centimètres cubes, dans l'autre 20 centimètres cubes d'acide azotique.

Dans la première expérience, nous avons obtenu 36.8 pour 100 d'acide mucique. Les portions filtrées ont été traitées comme il a été décrit dans l'expérience sur la galactose. Nous avons obtenu un rendement de 1 gr. 36 en bisaccharate de potasse brut; de 0 gr. 65, en bisaccharate de potasse pur, de 0 gr. 7 en saccharate neutre d'argent.

L'analyse du sel argentique a donné les nombres suivants :

0 gr. 1424 de substance ont donné 0 gr. 0717 Ag.

		Théorie : $C^6H^8Ag^2O^8$.
Ag.	50.35 pour 100	50.94 pour 100.

Dans la deuxième expérience avec 20 centimètres cubes d'acide azotique, le produit était entièrement exempt d'acide azotique vers la fin de la première évaporation. Nous avons obtenu dans ce cas beaucoup moins d'acide mucique, à savoir, 25.4 pour 100, et une plus grande quantité d'acide saccharique. Le rendement a été de 1 gr. 55 en bisaccharate de potasse brut; de 0 gr. 8, en bisaccharate pur; de 0 gr. 75 en saccharate neutre d'argent.

0 gr. 2790 de saccharate d'argent ont fourni 0 gr. 1407 Ag.

		Théorie : $C^6H^8Ag^2O^8$.
Ag.	50.43	50.94 pour 100.

h) *Raffinose.*

Dans les expériences sur l'oxydation de la raffinose, nous avons employé deux fois 30 centimètres cubes d'acide azotique, et une fois 20 centimètres cubes. La raffinose se comportant exactement comme le sucre de lait, nous avons opéré comme dans l'expérience (g).

La première expérience a fourni 18.6 pour 100 d'acide mucique, la deuxième 19.32 pour 100. Dans le premier cas, nous avons obtenu un rendement de 0 gr. 95 en bisaccharate de potasse brut; de 0 gr. 44 en bisaccharate pur; de 0 gr. 43 en saccharate neutre d'argent.

L'analyse de ce dernier a donné les nombres suivants :

0 gr. 2501 de substance ont fourni 0 gr. 1271 Ag.

		Théorie : $C^6H^8Ag^2O^8$.
Ag.	50.82 pour 100	50.94.

Dans le deuxième cas, nous avons obtenu 1 gr. 05 de bisaccharate de potasse brut ; 0 gr. 65 de bisaccharate pur ; 0 gr. 65 de saccharate neutre d'argent. Le dernier contenait 50.29 pour 100 Ag.

Dans la troisième expérience, le produit ne contenait plus d'acide azotique après la première évaporation. Nous n'avons obtenu que 11.86 pour 100 d'acide mucique et relativement beaucoup d'acide saccharique, à savoir, 1 gr. 25 de bisaccharate de potasse brut ; 0 gr. 70 de bisaccharate pur ; 0 g. 70 de saccharate neutre d'argent.

A l'analyse, 0 gr. 2566 de saccharate d'argent ont fourni 0 gr. 1290 Ag.

		Théorie : $C^6H^8Ag^2O^8$.
Ag.	50.27 pour	50.94 pour 100.

On voit qu'avec les hydrates de charbon qui fournissent en s'hydratant de la dextrose (sucre de lait, sucre de canne), nous avons préparé un sel potassique et un sel argentique dont la composition et les propriétés correspondaient à celles des sels de l'acide saccharique. La raffinose, dans laquelle nous avons soupçonné la présence de la dextrose, a également fourni les deux sels. Les autres matières sucrées que nous avons étudiées, n'en ont pas fourni.

Notre supposition s'est par conséquent confirmée dans ce sens que le traitement de 5 grammes d'hydrates de charbon respectifs par de l'acide azotique et l'obtention du saccharate d'argent peuvent être considérés comme une réaction caractéristique de la *dextrose* (au moins il en sera ainsi tant qu'on n'aura pas trouvé une glucose, autre que la dextrose, dont l'oxydation pourrait également fournir de l'acide saccharique).

II. — Etude plus approfondie de l'acide saccharique obtenu dans l'oxydation de la raffinose.

Dans les expériences décrites plus haut, nous avons désigné comme *saccharate d'argent*, le sel argentique fourni par la dextrose, le sucre de lait et la raffinose, quoique nous n'ayons pas jusqu'ici obtenu à l'état libre et analysé l'acide. A cette conclusion nous avons été conduits par la similitude des sels argentique et potassique de cet acide et les sels correspondant de l'acide saccharique. Une légère différence dans la teneur en argent — légère différence qui s'élevait de 1/4 à 1/2 pour 100 — n'a été observée que dans quelques cas seulement. Comme cette différence se retrouve aussi dans le sel fourni par le sucre de lait et que, d'après les recherches de Liebig, la formation de l'acide saccharique par le sucre de lait est incontestable, il n'y avait pas lieu de révoquer en doute la justesse de notre supposition. Mais, pour démontrer celle-ci d'une façon irréfutable, nous avons procédé à la préparation de l'acide saccharique pur et cristallisé au moyen de quantités plus considérables de sucre de lait et de raffinose pure.

A cet effet, nous avons oxydé 150 grammes de raffinose par 150 centimètres cubes d'acide azotique et 200 grammes de sucre de lait par 1,000 centimètres cubes d'acide azotique d'une densité de 1.15. Les 150 grammes de raffinose ont fourni 31 grammes d'acide mucique (= 20.7 pour 100) et 11 grammes de bisaccharate de potasse pur. Les 200 grammes de sucre de lait ont donné 70 gr. 5 d'acide mucique (= 35.21 pour 100) et 24 gr. 25 de bisaccharate de potasse pur.

Nous avons préparé les saccharates neutres d'argent en ajoutant, comme le font Sohst et Tollens, la solution d'acide saccharique à une solution d'azotate d'argent (et non inversement, comme précédemment).

L'acide mis en liberté dans l'action de l'acide chlorhydrique sur les sels argentiques, a été mis en digestion avec une petite quantité de charbon animal, filtré et évaporé à consistance sirupeuse. Par l'addition d'un cristal d'acide saccharique, les sirops se sont pris en des masses quelque peu hygroscopiques qui n'avaient pas de point de fusion fixe (90° à 100°) et montraient sous microscope de petites tablettes

quadrangulaires. Ces masses ne se redissolvaient pas complètement dans l'eau. Le résidu, fusible à 210°, n'était autre que l'acide mucique.

Comme les sirops évaporés encore une fois n'étaient pas encore complètement exempts d'acide mucique, nous les avons dissous dans l'alcool absolu, dans lequel l'acide mucique est insoluble, et, après avoir filtré, nous avons évaporé les solutions alcooliques à consistance sirupeuse.

Les deux sirops se sont pris au bout de quelques jours en cristaux à éclat soyeux qui ont été exposés sur une plaque poreuse. Après deux cristallisations, ces cristaux étaient fusibles de 124° à 127°, ils étaient blancs, mais contenaient encore une trace de cendre.

Desséchés sur de l'acide sulfurique, ils ont fourni à l'analyse les nombres suivants :

I. — 0 gr. 1804 (= 0 gr. 1792 après la soustraction de la cendre) ont donné 0 gr. 2424 CO^2 et 0 gr. 0681 H^2O.

II. — 0 gr. 2692 (= 0 gr. 2674) ont donné 0 gr. 3593 CO^2 et 0 gr. 1026 H^2O.

	I.	II.	Théorie : $C^6H^8O^7$.
C.	36.95	37.39	37.50
H.	4.22	4.26	4.17

L'acide obtenu dans l'oxydation de la raffinose, a donc la composition de l'acide saccharo-lactonique préparé à l'aide de l'amidon. Les propriétés de cet acide concordent suffisamment avec celles de l'acide *saccharique cristallisé* obtenu par Sohst et Tollens, pour qu'on puisse admettre leur identité. Les cristaux de notre acide, desséchés sur de l'acide sulfurique, ne réduisent pas la liqueur de Fehling, mais la *réduisent fortement après dessiccation* à 100°. Le point de fusion (124° à 127°), n'était pas situé aussi haut que celui observé par Sohst et Tollens (130°). Mais, avec des substances aussi difficiles à purifier que l'est l'acide saccharique, il ne faut pas attacher une importance quelconque à des différences si peu considérables. En outre, les recherches de M. Beythien ont récemment démontré que l'acide saccharo-lactonique provenant de l'amidon atteignait difficilement le point de fusion, 130°.

Examinés au microscope, les cristaux n'offraient pas les tablettes triangulaires observées par Sohst et Tollens, mais des tablettes de forme :



dont l'angle *a* était de 62° et l'angle *b* de 148.9°, et encore des aiguilles, c'est-à-dire des formes cristallines observées par Beythien, dans l'acide saccharo-lactonique de l'amidon.

Notre acide avait la propriété, anterieurement observée par Sohst et Tollens, de perdre à 100° de l'eau, de fondre peu à peu et de gagner une forte puissance réductrice. 0 gr. 3222 de substance desséchée sur de l'acide sulfurique, ont perdu par l'échauffement pendant une heure à 100°, 0 gr. 0330, soit 10.24 pour 100, de leur poids, et se sont transformés en une gomme jaune.

L'analyse de celle-ci a donné des nombres qui correspondaient approximativement à la formule $C^6H^8O^6$.

Nous croyons donc pouvoir affirmer avec certitude que l'acide obtenu dans l'oxydation de la rafffinose et du sucre de lait est l'*acide saccharique*, et qu'il est démontré par là que la raffinose contient de la dextrose.

La raffinose est donc composée de galactose, lévulose et dextrose.

ANALYSE RAPIDE DES VERTS PRUSSIQUES

Par A. Chenevier.

Le vert prussique est une couleur très employée dans les peintures et les vernis. Suivant les tons ou les qualités à obtenir, on peut en varier indéfiniment la composition. Il est formé essentiellement d'un mélange de chromate de plomb et de bleu de Prusse. auquel on ajoute divers corps non colorants qui constituent la charge. En général, on y trouve des sulfates de plomb et de chaux, de l'ocre, de l'argile, etc. Cette charge doit servir à mieux utiliser la grande intensité colorante du chromate de plomb et du bleu de Prusse, et surtout à abaisser la valeur marchande de la couleur.

Les deux produits colorants actifs sont donc seuls à doser, et c'est par l'analyse volumétrique qu'on peut y arriver le plus facilement. On connaît de bonnes méthodes pour doser volumétriquement soit le chromate de plomb, soit le bleu de Prusse; mais quand ces deux corps sont mélangés, elles ne sont plus applicables, et c'est pour cela que j'ai dû les modifier.

I. — *Dosage du chromate de plomb.*

La méthode la plus commode pour doser le chromate de plomb est la suivante (1):

On introduit le jaune de chrome, broyé avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, dans un flacon à l'émeri, puis on y ajoute de l'iodure de potassium en léger excès. On laisse digérer, on ajoute de l'empois d'amidon et on décolore avec de l'hyposulfite de soude $\frac{N}{10}$.

Mais en présence du bleu de Prusse, il devient impossible de juger de la fin de l'opération.

1° Pour un essai rapide et demandant peu de sensibilité, après chaque addition de 1 centimètre cube d'hyposulfite de soude, on dépose une goutte de liquide sur une plaque de cuivre. Tant que ce liquide contient encore de l'iode libre, il laisse sur la plaque une tache blanche d'iodure de cuivre. Sitôt que l'hyposulfite est en excès, on n'observe plus de tache. On dose ainsi le chromate de plomb à 1 pour 100 près;

2° Si l'on peut attendre deux ou trois heures, on emploiera la méthode suivante, bien plus exacte :

2 gr. 16 de vert, bien broyés dans un mortier de verre avec un peu d'eau et 2 à 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (densité = 1.18) sont introduits dans une éprouvette graduée de 200 centimètres cubes, bouchée à l'émeri; on ajoute ensuite 3 à 4 grammes d'iodure de potassium et on laisse digérer un quart d'heure. On complète avec l'eau distillée le volume à 200 centimètres cubes; on mélange et on laisse reposer 2 heures.

Au bout de ce temps, le bleu est tombé au fond de l'éprouvette et on siphone 100 centimètres cubes de liquide clair, correspondant à 1 gr. 08 de vert. Dans ce liquide, on dose l'iode libre avec l'hyposulfite de soude $\frac{N}{10}$, en se servant de l'empois d'amidon comme indicateur. Avec les poids de vert indiqués ci-dessus, chaque centimètre cube correspond à 1 pour 100 de chromate de plomb. La teneur obtenue est exacte à 0.2 ou 0.3 pour 100 près.

(1) F. Mohr, *Traité d'analyse chimique à l'aide des liqueurs titrées*, 2e édit franç., p. 670.

II. — *Dosage du bleu de Prusse.*

Mohr (1) décompose le bleu à essayer par une lessive de potasse et, après avoir filtré, titre le ferrocyanure de potassium dans la liqueur au moyen du caméléon. On doit fixer le titre du caméléon au moyen d'un bleu pur.

Cette méthode n'est pas applicable pour doser le bleu dans les verts prussiques, car le chromate de plomb, très rapidement dissous dans la lessive de potasse, réagit avec le ferrocyanure, et il n'y a plus de dosage possible. On évite cette action réciproque en opérant de la manière suivante :

4 grammes de vert, bien broyés dans un mortier avec 10 centimètres cubes d'eau et 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, sont additionnés de 3 à 4 grammes de sulfate de protoxyde de fer dissous dans 20 centimètres cubes d'eau, pour réduire le chromate de plomb. Après 5 à 10 minutes de digestion, on ajoute avec précaution un excès de lessive de soude qui précipite les oxydes de fer et décompose le bleu. On verse dans un ballon jaugé de 200 centimètres cubes et l'on chauffe presque à ébullition. Après avoir laissé refroidir, on complète le volume à 200 centimètres cubes; après repos, on soutire et filtre 100 centimètres cubes du liquide clair (correspondant à 2 gr. de vert), sur lesquels, après avoir acidulé par l'acide sulfurique, on fait le titrage par le permanganate de potasse.

Dans les verts ordinaires du commerce, on peut doser le bleu facilement à 2 ou 3 millièmes près.

Au cas où le vert à analyser contiendrait du bleu de Turnbull, le traitement à chaud par la lessive de soude le décompose comme le bleu de Prusse. Le ferrocyanure de potassium dissous qui en provient est alors dosé en même temps que celui de ce dernier. L'action de la soude sur ces deux bleus est d'ailleurs presque identique, et l'erreur faite en comptant comme bleu de Prusse tout le bleu contenu dans un vert au bleu de Turnbull serait bien faible. Ainsi, pour deux bleus purs préparés par moi, j'ai trouvé les chiffres suivants :

0 gr. 25 bleu de Turnbull exigeaient 12 cent. cubes 2 de permanganate de potasse à 1 gr. 2 par litre;

0 gr. 25 bleu de Prusse exigeaient 12 cent. cubes 9 de permanganate de potasse à 1 gr. 2 par litre.

Analyse de verts prussiques de composition connue.

ÉCHANTILLON I.

	Quantité donnée.	Quantité trouvée.
Bleu de Prusse....................	10.00 pour 100	9.70 pour 100
Chromate de plomb	8.70 —	9.00 —
Charge (argile et sulfate de chaux)....	81.30 —	»

ÉCHANTILLON II.

Bleu de Turnbull..................	15.00 pour 100	14.50 (évalué en bleu de Prusse).
Chromate de plomb.................	8.00 —	8.40
Charge (argile et sulfate de chaux)....	77.00 —	

Analyses de quelques échantillons commerciaux de vert prussique.

	Chromate de plomb.	Bleu de Prusse.
1) Vert fin (S. B.), à 1 fr. 50 le kil......	3.50 pour 100	7.80 pour 100
2) Vert fin A (S. F.), à 1 fr. 50 le kil...	5.80 —	8.20 —
3) Vert D (F.), à 1 franc le kil........	5.10 —	8.90 —
4) Vert surfin A (S. F.), à 2 francs le kil.	7.60 —	18.20 —
5) Vert surfin C (S. F.), à 1 fr. 60 le kil.	7.60 —	18.40 —
6) Vert surfin D (S. F.), à 1 fr. 10 le kil.	7.00 —	7.60 —
7) Vert V (D.), à 1 fr. 55 le kil.	9.60 —	12.80 —
8) Vert T.........................	8.80 —	12.80 —

(1) F. Mohr, *Traité d'analyse chimique à l'aide des liqueurs titrées*, p. 216.

SUR UN NOUVEL ALCALOIDE, L' « IMPÉRIALINE »

Par M. Fragner.

(*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, n° 17, p. 3284.)

La couronne impériale, *fritillaria* ou *coronaria imperialis*, est l'une des nombreuses plantes qui furent jadis employées en médecine et dont la composition chimique n'a pas encore été étudiée.

Déjà dans les anciens ouvrages botaniques on trouve que toutes les parties, et notamment la bulbe de cette plante, sont très toxiques et que leur action est semblable à celle de la *seilla maritima*.

L'amidon de la *coronaria imperialis* n'a été que très peu étudié, et le mémoire qui traite de cette question se trouve dans le *Leitschrift Lotos*, 1855.

Basset (1) communiqua à l'Académie des sciences de Paris une note dans laquelle il préconisait l'emploi de l'amidon de la bulbe de cette plante à la place de l'amidon des pommes de terre.

La saveur amère très accentuée et la toxicité constatée des bulbes de la *coronaria*, ainsi que le fait que toutes les plantes de la famille des liliacées contiennent des alcaloïdes, me décidèrent à étudier à ce point de vue le contenu de la bulbe.

2,350 bulbes ont été soumises à l'examen. Les bulbes broyées ont été à plusieurs reprises épuisées par l'alcool chaud et exprimées. Les liquides obtenus ont été filtrés et évaporés à consistance sirupeuse. Le sirop a été traité par de l'alcool fort, ce qui a déterminé la précipitation de plusieurs substances (albumines, etc). La liqueur filtrée a été débarrassée de l'alcool, étendue d'eau et neutralisée par du carbonate de soude. Il s'est formé un précipité volumineux et floconneux qui était soluble dans le chloroforme.

Pour séparer les substances qui coloraient fortement en jaune le précipité, on a tenté de traiter les liquides par du spodium, mais ce traitement n'a pas donné le résultat voulu et a amené, en outre, une perte considérable d'alcaloïde qui était en grande quantité retenu par le spodium.

On a réussi à séparer la matière colorante en agitant itérativement le liquide avec de l'eau acidulée par de l'acide tartrique, précipitant l'alcaloïde par du carbonate de soude, agitant avec du chloroforme et recristallisant à plusieurs reprises dans l'alcool chaud.

Cette méthode étant un peu longue, on en a cherché une autre qui fût plus appropriée à l'obtention de grandes quantités de cet alcaloïde.

Les bulbes concassées ont été broyées avec de la chaux, et le mélange a été complètement desséché au bain-marie et épuisé à plusieurs reprises par du chloroforme chaud. Les solutions ont été agitées avec de l'eau acidulée par de l'acide tartrique, l'alcaloïde a été précipité par du carbonate de soude, le précipité a été débarrassé de la liqueur-mère et recristallisé dans l'alcool chaud. Après plusieurs recristallisations, on obtient une substance parfaitement incolore.

Le rendement s'élève de 0.8 à 0.12 pour 100.

L'alcaloïde cristallise en aiguilles incolores et courtes, est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther, la benzine, l'éther de pétrole et l'alcool amylique, très soluble dans le chloroforme. Les solutions ont une saveur amère.

Chauffée à 240°, cette substance devient jaune à 248°, elle se brunit et fond complètement à 254°.

(1) *Comptes rendus*, t. 37, 1853.

Les analyses élémentaires (effectuées au moyen du chromate de plomb et du peroxyde de plomb) ont donné les nombres suivants :

	I	II	III	IV	V	Théorie : $C^{35}H^{60}NO^4$.
C.	74.5	75.3	75.6	—	—	75.28 pour 100.
H	10.8	11.11	11.14	—	—	10.75 —
N	—	—	—	2.6	2.3	2.50 —
O	—	—	—	—	—	11.47 —

D'après ces résultats, il convient de donner à l'alcaloïde obtenu pour formule $C^{35}H^{60}NO^4$. Cette composition ainsi que les réactions relatées plus loin montrent que l'*impérialine* (ainsi désignée d'après le nom de la plante dont elle a été tirée) est un nouvel alcaloïde.

L'impérialine dévie à gauche le plan de la lumière polarisée. Une dissolution dans le chloroforme qui pesait 100 grammes et contenait 5 gr. 262 de substance active dévie sur un tube de 200 millimètres dans l'appareil de Lippich le plan de rotation à

$$\alpha = -\ 5.45^o, \text{ d'où}$$
$$[\alpha]_D = -\ 35.40^o.$$

Si l'impérialine en solution alcoolique est additionnée d'acide chlorhydrique et abandonnée à elle-même, il se forme de grands cristaux durs, d'aspect laiteux, dont l'analyse a donné le résultat suivant :

	I	II	Théorie : $C^{35}H^{60}NO^4HCl$.
Cl	6.4	6.4	5.97 pour 100.

Le chlorhydrate est aisément soluble dans l'eau et l'alcool et a une saveur très amère.

Par l'addition d'éther à un mélange de chlorhydrate d'impérialine en solution alcoolique et de chlorure de platine ou d'or, il se forme des gouttes huileues jaunes qui, lavées avec de l'éther, se solidifient au bout de quelque temps, mais commencent aussitôt à se liquéfier. Si la masse liquéfiée est dissoute dans de l'eau chaude acidulée par de l'acide chlorhydrique et qu'elle soit abandonnée à elle-même, la solution laisse déposer le sel platinique jaune rouge ou le sel aurique jaune. L'analyse de ces sels a donné les nombres suivants :

		Théorie : $C^{35}H^{60}NO^4HCl + PtCl^4$.
Pt.	12.56	12.95 pour 100.

		Théorie : $C^{35}H^{60}NO^4HCl + AuCl^3$.
Au	21.51	21.85 pour 100.

Le sulfate est très hygroscopique et n'a pu être obtenu à l'état cristallin.

L'oxalate ne cristallise que des solutions très concentrées.

Les solutions des sels de l'impérialine donnent avec les réactifs des alcaloïdes les précipités suivants :

Avec une solution de tanin, un précipité floconneux jaune gris.

Avec une solution d'iodure de potassium iodé, un précipité amorphe jaune foncé.

Avec l'iodure mercuro-potassique, un précipité floconneux jaune rouge.

Avec l'iodure bismutho-potassique, un précipité rouge orangé.

Avec l'iodure cadmio-potassique, un précipité floconneux blanc.

Avec le bicarbonate de potasse, un précipité cristallin jaune.

Avec l'acide picrique, un précipité floconneux jaune.

Réactions caractéristiques.

L'acide sulfurique concentré colore l'impérialine en jaune pâle.

Broyée avec du sucre et mouillée d'acide sulfurique, l'impérialine se colore d'abord en vert jaunâtre, puis en brun pâle, en couleur de chair, en rouge de cerise et enfin en violet foncé sale.

Avec le réactif de Tröhde, elle se colore en jaune verdâtre faible; avec le réactif de Mandelin, en vert d'olive, ensuite en rouge brun et finalement en brun foncé.

Broyée avec de l'acide sulfurique et additionnée d'une petite quantité d'azotate de potasse ou de chlorate de potasse, elle se colore en jaune orangé; chauffée préalablement, elle prend une coloration rouge foncé brunâtre.

Avec l'acide chlorhydrique, elle donne une forte fluorescence et, par l'échauffement, une coloration brun vert qui change en rouge brun au bout d'un certain temps.

Chauffée avec de l'acide azotique, l'impérialine se colore en jaune.

En chauffant en tube scellé de l'impérialine avec de l'acide chlorhydrique, on n'a eu à constater aucune pression, ce qui indiquait l'absence des groupes méthyle faciles à séparer.

D'autres recherches ont été instituées relatives à la décomposition de l'impérialine et seront communiquées prochainement, ainsi que les résultats des analyses d'autres substances contenues dans les bulbes, telles que l'amidon, la résine, huile éthérée, les acides, etc.

L'action physiologique de l'impérialine semble se localiser dans le cœur.

FABRICATION ET ÉPURATION DU SULFURE DE CARBONE

Par M. IGNATUS SINGER.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, février 1889.)

On prépare le sulfure de carbone en faisant passer des vapeurs de soufre sur du charbon incandescent en vase clos. A cette température élevée, le carbone se combine au soufre pour former le composé CS^2 qui distille et peut être recueilli. Ces deux éléments se combinant directement par une réaction des plus simples, la préparation du sulfure de carbone semblerait très facile. Néanmoins sa fabrication offre quelques difficultés, — principalement en raison de son inflammabilité et de la nocuité de ses vapeurs, — qui sont cependant purement techniques et doivent, par conséquent, attirer notre attention.

Sur une petite échelle, on peut préparer du sulfure de carbone en chauffant au rouge dans un tube de fer ou de porcelaine des fragments de charbon et en faisant passer des vapeurs de soufre à travers la couche incandescente. Ce mode de préparation est à la fois lent et dangereux et n'est plus employé, le sulfure de carbone étant à présent fabriqué sur une très grande échelle. On emploie actuellement des cornues verticales en fer ou en grès de 6 pieds de haut et de 22 pouces sur 12 pouces de diamètres internes, dont la puissance de production est de 4 à 5 cwts (200 à 250 kilogrammes) par 24 heures).

Tout accès d'air dans l'appareil doit être prévenu avec le plus grand soin, le sulfure de carbone mélangé avec l'oxygène de l'air formant un explosif puissant, dont l'effet est souvent très désastreux, s'aggrave encore par la formation d'un gaz délétère :



$$CS^2 + 3\,O^2 = CO^2 + 2\,SO^2.$$

Il est donc absolument nécessaire que toutes les jointures soient parfaitement étanches, et il faut apporter un soin tout particulier à ce que l'air soit exclu de la cor-

nue, car le sulfure de carbone ne se forme pas tant que l'oxygène se trouve en présence, le soufre ayant pour l'oxygène une plus grande affinité que pour le carbone.

Mais ceci n'est pas chose facile, étant donné que la cornue doit être munie de plusieurs ouvertures pour l'introduction du soufre et du charbon, pour le dégagement des vapeurs et pour retirer la cendre.

Une autre difficulté, — et peut-être la plus grande, — est occasionnée par la grande quantité de soufre non combiné qui distille en même temps que le sulfure de carbone et tend à engorger les tubes de dégagement et les condenseurs. Ceci rend nécessaire d'ouvrir, à certains intervalles assez rapprochés, l'appareil et d'en retirer le soufre accumulé, une opération qui n'est pas sans danger, à moins que des arrangements spéciaux n'aient été faits dans l'appareil pour faciliter cette partie de l'ouvrage.

D'après ces remarques préliminaires, il est facile de voir quels doivent être les traits fondamentaux d'un bon appareil à production de sulfure de carbone. Nous pouvons les résumer comme il suit :

1° Étanchéité absolue de toutes les pointures.

2° Introduction facile du soufre sans admission d'air.

3° Accès facile à toutes les parties de l'appareil pour retirer le soufre.

4° L'introduction du charbon doit être très rapide et, pendant que l'appareil est nettoyé, la partie où s'opère la condensation doit pouvoir être isolée de la cornue.

Ce fut Peroncel, en France, qui commença le premier, il y a près de quarante ans, à fabriquer industriellement le sulfure de carbone. Son appareil, étant le plus ancien, est nécessairement le moins parfait. J'en emprunte la description à la « Technologie » de Richardson et Watt. En notant les défauts de cet appareil, il sera plus aisé de voir ce qu'il y a à faire et à éviter dans l'érection d'une bonne usine.

« Un cylindre métallique creux soigneusement revêtu de terre réfractaire est fixé sur un fort support métallique, et le tout est entouré de maçonnerie de façon à avoir un espace circulaire qui est partiellement rempli de combustible. Des ouvertures sont ménagées dans la maçonnerie pour l'introduction du combustible, l'adduction de l'air et le dégagement des produits de combustion. Le couvercle du cylindre métallique est percé de deux ouvertures, dont l'une est traversée par un tube en grès qui descend presque jusqu'au bas du cylindre et repose sur du coke dur dont le cylindre est rempli. A mesure que le coke est consumé par la vapeur de soufre, de nouvelles charges en sont introduites dans le cylindre par l'autre ouverture.

« Dans sa partie supérieure, le cylindre est muni d'un tuyau latéral qui traverse la maçonnerie pour se rendre dans l'une des deux tubulures d'un pot en grès fixé sur un support. Ce pot est muni au bas d'un tube à robinet qui amène le liquide qui s'y condense dans un récipient refroidi. La vapeur qui échappe à la condensation passe par l'autre tubulure du pot et se rend, par un long tube, dans un serpentin refroidi par un courant continu d'eau froide. Le sulfure de carbone s'écoule dans un vase clos muni d'un robinet.

« Le combustible étant allumé, le cylindre interne contenant du coke est graduellement chauffé et, quand il est porté au rouge, des morceaux de soufre y sont jetés par le tube en grès à intervalles très rapprochés. Le soufre se vaporise et, arrivant au contact du coke incandescent, se combine au carbone avec formation de sulfure de carbone.

« Le cylindre ne peut durer qu'une semaine environ et produit, s'il a 6 pieds de haut et 1 pied de diamètre, environ 2 cwts (100 kilogrammes) de sulfure de carbone par jour ».

Le remplacement du cylindre est une opération très sérieuse. Pour retirer le cylindre usé et le remplacer par un neuf, il faut laisser refroidir le fourneau, retirer et reconstruire ensuite une portion de la maçonnerie, et chauffer de nouveau au rouge, ce qui implique une grande perte de temps, de main-d'œuvre, de combustible et de matériaux. Tous ces frais doivent être supportés par 14 cwts environ (700 kilogrammes) de produit.

Actuellement, on construit des cornues qui peuvent produire 4 cwts environ (200 kilogrammes) de sulfure de carbone par jour et durent environ 60 jours. Les mêmes frais se trouvent ainsi étendus à une quantité 17 fois plus grande de produit, ce qui a déterminé une réduction correspondante du prix de celui-ci. Je mentionnerai encore qu'on n'emploie actuellement que du charbon de bois, son rendement en sulfure de carbone étant supérieur à celui du coke.

Le fourneau lui-même est construit sur de mauvais principes. Pour un résultat donné, il consume beaucoup plus de combustible qu'il n'en serait nécessaire dans des conditions plus rationnelles. Au lieu d'entourer le cylindre interne jusqu'à la moitié de sa hauteur de combustible, ce qui expose au refroidissement sa portion inférieure et produit une diminution de rendement, il faudrait brûler le combustible en couches minces sur une grille, comme dans les chaudières, ne laisser entrer l'air qu'à travers la grille et faire circuler la flamme et les produits de combustion autour et sur toute la hauteur de la cornue. Par cet arrangement, non seulement on obtiendrait un effet calorique plus grand d'une quantité donnée de houille, mais encore la cornue serait chauffée plus uniformément et fournirait une quantité plus considérable de sulfure de carbone.

Une grande perte de sulfure de carbone devait être occasionnée dans l'appareil de Peroncel par le déplacement fréquent (« toutes les cinq minutes ») du couvercle pour l'introduction du soufre.

Je ne parle pas de l'influence délétère que l'anhydride sulfurique devait exercer sur les ouvriers. Mais la partie la plus défectueuse de cet appareil était celle où s'effectuait la condensation du produit. Comme je l'ai mentionné plus haut, des quantités considérables de soufre non combiné passent avec le sulfure de carbone et se déposent dans différentes parties du condenseur. Ce soufre doit être retiré de temps en temps, ce qui nécessite l'emploi de tubes droits, l'usage des serpentins étant, dans ces conditions, inadmissible.

Dans l'appareil de Peroncel, le pot en grès était évidemment destiné à retenir ce soufre. Mais, quoiqu'une portion considérable de celui-ci se condensât dans le pot, il en passait toujours de grandes quantités dans le serpentin. Pour retirer le soufre, il fallait également détruire le pot et le serpentin.

Il existe encore un autre point qui mérite toute attention. Le charbon de bois contient une quantité considérable d'hydrogène qui, avec le soufre, forme de l'hydrogène sulfuré. Lorsque la cornue est fraîchement chargée de charbon de bois, il ne se forme pas de sulfure de carbone avant que la totalité d'hydrogène ne se soit combinée au soufre. Il faut donc trouver le moyen d'éliminer et, s'il est possible, de faire absorber ce gaz délétère. On verra plus loin comment on le fait actuellement.

Parmi ceux qui ont perfectionné l'appareil de Peroncel, Deiss mérite surtout d'être mentionné.

Dans la *Payen's industrial chemistry* (édition Strohmann et Eugler), il est relaté qu'il a réduit en peu d'années le prix du sulfure de carbone de 2 francs par once à 50 centimes par livre. A l'heure qu'il est, le sulfure de carbone peut être fabriqué au prix de 1 denier (0 fr. 8 environ) par livre ou à peu près.

Sans m'arrêter sur les perfectionnements successifs qui ont été apportés à l'appareil de Peroncel, je vais décrire l'appareil que je considère comme le plus parfait. Ayant fabriqué le sulfure de carbone, je connais toutes les difficultés qu'offre sa production.

En décrivant cet appareil, j'indiquerai quelques dispositions qui pourraient atténuer ou faire disparaître entièrement quelques-uns des inconvénients que l'on a à subir actuellement.

Cet appareil se compose d'une cornue verticale en fonte ou, mieux encore, d'un alambic en grès glacé à l'intérieur, de forme elliptique, de 66 pouces de haut et de 20 pouces sur 12 pouces de diamètres internes. L'alambic est placé sur un support en briques réfractaires et est protégé par un manteau de 4 pouces d'épaisseur en briques réfractaires de meilleure qualité. Entre la face interne du manteau et l'alambic, il reste

un espace annulaire épais de 3/4 de pouce. Manteau et alambic sont compris dans un ouvrage en maçonnerie qui forme le corps du fourneau. Celui-ci est garni à l'intérieur de briques réfractaires et est muni de grilles, portes et autres accessoires.

Le couvercle de la cornue porte deux tuyaux de 5 pouces de diamètre interne et de 1 pouce d'épaisseur. Il est mieux de les faire un peu plus forts, parce que le couvercle pourrait ainsi durer beaucoup plus longtemps. Dans l'un de ces tuyaux, se rend un tube de dégagement dont l'autre bout traverse le plafond du four. Quand on a à introduire une charge fraîche de charbon, on retire la valve qui ferme ce tube, ce qui permet aux gaz délétères de se dégager au dehors. On ferme ensuite la valve et, par l'autre tuyau fixé sur le couvercle, on introduit la charge sans le moindre inconvénient.

Un tube latéral incliné de bas en haut, et faisant corps avec celui par lequel on introduit la charge, sert au dégagement des vapeurs de sulfure de carbone. La majeure partie des vapeurs de soufre non combiné s'y condense et retourne à l'alambic. Le soufre partiellement refroidi se vaporise immédiatement en retombant sur la surface incandescente, et détermine un refroidissement de la couche de charbon. Pour éviter cet inconvénient, je recommande de fixer dans la partie inférieure du tube latéral un long tube en grès descendant jusqu'au bas de la cornue. La vapeur de soufre, qui se condense dans le tube latéral, pourrait ainsi être amenée dans la profondeur de la couche de charbon.

Au bas de la cornue, se trouve un tuyau latéral, légèrement incliné de bas en haut, qui traverse la paroi du fourneau et se rend dans une chambre munie d'une porte. Pendant l'opération, l'ouverture de ce tuyau est hermétiquement fermée par un couvercle. C'est par ce tuyau qu'on retire de la cornue, une fois par semaine, la cendre que l'on laisse refroidir dans la chambre. Dans la partie supérieure de cette chambre, un vase en fer est fixé, qui est chauffé par la chaleur perdue du fourneau et sert à fondre le soufre. Le soufre fondu s'écoule par un tube dans le tuyau latéral qui vient d'être mentionné, et est amené au bas de la cornue.

En arrivant au contact du charbon incandescent, le filet de soufre se volatilise, la vapeur monte à travers la couche et se combine avec le carbone. La vapeur de sulfure de carbone formé passe par le tube de dégagement et, comme dans l'appareil de Peroncel, se rend dans un vase où elle laisse déposer une partie du soufre non combiné. Un arrangement spécial permet d'isoler ce vase du reste de l'appareil quand il faut retirer le soufre accumulé.

En sortant de ce vase, la vapeur de sulfure de carbone passe à travers un condenseur de Liebig, de 30 pieds de longueur, pour se rendre dans un récipient partiellement rempli d'eau. De là, le sulfure de carbone est transvasé, à l'aide d'un siphon, dans un bac de fer doublé de plomb. Il faut remarquer que le sulfure de carbone brut corrode très énergiquement la plupart des métaux. Pour cette raison, tous les vaisseaux, récipients, etc., doivent être doublés de plomb. Les vaisseaux en fer forgé sont vite détériorés, tandis que les vaisseaux en cuivre sont encore plus rapidement attaqués. La fonte résiste mieux à la corrosion, mais sa porosité soulève des objections. On peut cependant y remédier en enduisant itérativement d'une solution étendue de silicate de soude les vaisseaux légèrement chauffés au préalable par de la vapeur.

Le récipient est muni, dans sa partie supérieure, d'un tube qui sert au dégagement des vapeurs non condensables, dont l'hydrogène sulfuré constitue la principale portion. Les gaz sont amenés dans un vaisseau rectangulaire où on les fait circuler en zigzag sur une série de plateaux creux remplis d'huile végétale, pour absorber la vapeur condensée de sulfure de carbone. Lorsqu'une quantité suffisante de sulfure de carbone a été absorbée, on distille l'huile pour séparer celui-ci et on l'envoie de nouveau dans le vaisseau à plateaux. En sortant de ce vaisseau, les gaz se rendent dans un vaisseau semblable dont les plateaux sont chargés de chaux ou d'oxyde ferrique pour absorber l'hydrogène sulfuré.

Au-dessus de la cornue, décrite plus haut, s'en trouve une autre, de moindre capacité, qui est chauffée par les produits de combustion avant leur sortie.

Comme la grande cornue doit être chargée de charbon toutes les huit heures, il est très économique de garder toujours la petite cornue pleine de charbon qui, pendant cet espace de temps, est porté au rouge. De cette façon, on arrive à utiliser la chaleur perdue et à réaliser une grande économie de temps et de combustible. Il serait encore mieux de produire du charbon sur place, huit heures étant un espace de temps plus que suffisant pour carboniser le bois et le porter au rouge. Les résidus de bois tinctoriaux, les résidus de tannerie, les sciures de bois seraient d'excellents matériaux et offriraient l'avantage de ne pas devoir être concassés, comme le charbon de bois. Avec un arrangement des plus simples, on pourrait recueillir les produits pyroligneux que fournirait la distillation sèche de ces matériaux. Pendant plusieurs années, j'ai employé la sciure de bois de santal, dont l'huile a été préalablement extraite, et ai obtenu de très bons résultats.

Le mode opératoire est le suivant :

On allume le feu dans le fourneau et on élève graduellement la température jusqu'à ce que la cornue soit portée au rouge. On remplit celle-ci de charbon, en même temps qu'on introduit des copeaux, sciure de bois, etc., dans la petite cornue. On exagère le feu jusqu'à ce que la grande cornue et son contenu soient devenus « rouge de cerise ». Cette température ne doit jamais être élevée, ni abaissée, le rendement en sulfure de carbone diminuant également dans les deux cas.

Sidot a fait des expériences, à des températures différentes, avec du charbon de bois spécialement préparé, en employant chaque fois 10 grammes de carbone et 40 grammes de soufre. Voici les résultats qu'il a obtenus :

Températures. —	Consommation de carbone. — grammes.	Cs^2 formé. — grammes.
Rouge sombre	5	17
Rouge	6.3	29
Rouge clair	7.5	19

En calculant ces résultats pour la consommation uniforme de 5 grammes de carbone, il a obtenu respectivement dans les trois cas 17 grammes, 23 grammes et 12 gr. 7 de sulfure de carbone. Ces expériences, — confirmées par la pratique, — montrent d'une façon concluante la grande importance du maintien de la température propre.

La température nécessaire ayant été atteinte, on ferme les deux ouvertures du couvercle de la cornue dont les portes sont lutées avec de l'argile, et en ouvrant le robinet du pot à soufre, on fait arriver un filet de soufre fondu dans la partie inférieure de la cornue. Pendant plusieurs minutes, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et ensuite le sulfure de carbone commence à distiller régulièrement. On continue l'opération en faisant arriver dans la cornue toutes les cinq minutes 1 livre 1/2 à 1 livre 3/4 de soufre pendant 7 heures. Au bout de ce temps, on arrête l'arrivée du soufre et on laisse s'écouler une heure avant de recharger la cornue de charbon frais. On ouvre alors, pendant un certain temps, le tuyau par lequel le haut de la cornue communique à l'extérieur, pour faire sortir les gaz délétères, et, après l'avoir fermé de nouveau, on introduit par l'autre tuyau, fixé sur le couvercle de la cornue, la charge de charbon. On continue ensuite l'opération, comme il a été dit plus haut.

Une cornue de ce genre peut fournir 200 à 250 kilogrammes de sulfure de carbone par jour. Il va sans dire qu'il est beaucoup plus avantageux, au point de vue de l'économie de combustible et de main-d'œuvre, d'avoir plusieurs cornues dans le même fourneau.

ÉPURATION DU SULFURE DE CARBONE.

Le produit obtenu par le procédé qui vient d'être décrit, contient en solution des quantités considérables de soufre, d'hydrogène sulfuré et d'autres composés sulfurés

qui lui communiquent une coloration jaune pâle et une odeur très désagréable. Par une rectification soignée, il peut être débarrassé de ces impuretés et présente alors un liquide mobile et incolore qui possède une odeur ressemblant à celle du chloroforme.

Le sulfure de carbone du commerce est rarement pur et, dans beaucoup de cas, il ne diffère du produit brut que par une teneur moins grande en soufre libre, tandis que la presque totalité d'autres impuretés, qui lui communiquent son odeur désagréable, restent en présence. Celles-ci ne peuvent pas être éliminées par une simple distillation, l'hydrogène sulfuré et les autres gaz distillant avec le sulfure de carbone et étant réabsorbés pendant la condensation.

Des méthodes qui ont été proposées pour l'épuration du sulfure de carbone, je ne décrirai que la seule qui puisse être employée sur une grande échelle, toutes les autres étant trop coûteuses pour une opération industrielle tout en n'offrant aucun avantage spécial.

J'ai employé pendant longtemps la simple méthode suivante avec des résultats très satisfaisants.

Un vaisseau cylindrique de 6 pieds de haut et 30 pouces de diamètre est muni, dans sa partie inférieure, d'un serpentin de tuyaux de plomb perforés. Ce vaisseau est rempli au tiers de sulfure de carbone à épurer. A travers les tuyaux de plomb, on fait arriver, au moyen d'une pompe, de l'eau de chaux qui, étant moins dense que le sulfure de carbone, monte à la surface. En traversant en filets minces la couche de sulfure de carbone, l'eau de chaux se combine à l'hydrogène sulfuré, etc. Je continue le lavage jusqu'à ce que l'eau de chaux, qui s'écoule par un tube fixé au haut du vaisseau, soit parfaitement claire. Le sulfure de carbone est ensuite amené dans un alambic, additionné de 1 pour 100 en poids d'une huile à bas prix et couvert dune couche d'environ 1 pouce d'eau à laquelle il est bon d'ajouter un peu d'acétate de plomb. On fait distiller au bain-marie et on condense de la façon usuelle. On obtient ainsi un produit très pur. J'ai soumis à ce traitement un produit fourni par un fabricant de Manchester et censé être « rectifié ». Sa densité était de 1.292. Après lavage avec de l'eau de chaux, il avait une densité de 1.289 qui a été réduite par la distillation à 1.286.

Les manuels de chimie donnant d'amples détails sur les propriétés du sulfure de carbone, je n'indiquerai ici que ses principaux usages.

Cette liste est loin d'être complète et croît rapidement :

1° Extraction des graisses et huiles des graines, etc.
2° Extraction et recouvrement des graisses et huiles des os, résidus de stéarine, résidus de suif (jambières), etc.
3° Extraction des huiles, des chiffons servant au nettoyage de machines.
4° Nettoyage de la toison et recouvrement de la graisse qu'elle contient.
5° Dissolution du chlorure de soufre dans la vulcanisation du caoutchouc.
6° Extraction du soufre, des minerais pauvres non utilisables par l'ancien procédé.
7° Recouvrement de la graisse des eaux de savon résultant du lavage de la toison.
8° Destruction des insectes nuisibles.
9° Dissolution du phosphore dans la dorure galvanique.
10° Préparation des prismes réfrangibles.

Tout récemment, on a proposé de l'employer dans les chaudières à la place de l'eau, et différents procédés ont été brevetés à cet effet.

Le sulfure de carbone est aussi employé pour la production de basses températures et comme antiputride.

SUR LA GRAISSE D'YORKSHIRE

Par M. George H. Hurst.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, février 1889.)

Notre littérature technique contient très peu de renseignements sur la graisse d'Yorkshire. Le présent mémoire est destiné à combler jusqu'à un certain point cette lacune.

Graisse d'Yorkshire, son origine, sa composition et ses produits.

Dans l'industrie du lainage, on emploie une grande quantité de savon et d'huile pour nettoyer et graisser la fibre, la filure et le tissu pendant les différentes phases de l'opération. Autrefois, tous ces produits, ou plutôt leurs résidus, étaient déversés dans les rivières sous forme d'eaux de savon et contribuaient à leur pollution.

Actuellement, la presque totalité des eaux de savon provenant des fabriques de lainages d'Yorkshire et autres districts sont traitées par des acides, et les graisses mises en liberté sont de nouveau employées pour la fabrication du savon.

Les eaux de savon sont recueillies dans un grand bac pouvant contenir 6,000 à 8,000 gallons de liquide. D'ordinaire, on a deux bacs en maçonnerie; dans l'un s'accumulent pendant la journée les eaux de savon, tandis que dans l'autre on les traite comme il suit :

On ajoute aux eaux de l'acide sulfurique brut, ou, mieux encore, de l'acide chlorhydrique, et, après avoir bien agité, on laisse rasseoir le mélange. Les corps gras qui viennent surnager sont enlevés et jetés sur de grands linges, où on les laisse égoutter. La graisse ainsi recueillie, connue sous le nom de « magma », est transportée dans la fabrique de savon, tandis que le liquide résiduel est versé dans la rivière.

Le « magma » est ensuite mis en sacs qui sont empilés dans un bac et comprimés. Le « magma » perd ainsi une quantité considérable d'eau. Les gâteaux obtenus sont ensuite placés dans un filtre-presse hydraulique chauffé à la vapeur et sont soumis à la pression. Un produit gras foncé est exprimé et une substance plus solide reste dans les sacs. Cette dernière est employée comme engrais. Le produit gras constitue ce qu'on appelle la « graisse d'Yorkshire. »

Cette graisse est quelquefois employée à la fabrication du savon pour le dégraissage de la toison, mais plus fréquemment on la soumet à la distillation, comme on va voir plus loin.

La graisse d'Yorkshire varie quelque peu dans son aspect, mais présente d'ordinaire différentes nuances brunes allant jusqu'au noir. Elle est très visqueuse et est aisément fusible, son point de fusion étant situé vers 44° centigrades. Sous l'action de la potasse ou de la soude, elle se saponifie. Le savon ainsi produit n'est pas aisément soluble dans l'eau et est d'un grain très court. Sa pesanteur spécifique à 15°,5 varie de 0.939 à 0.957. D'après mon expérience personnelle, la moindre pesanteur spécifique correspond à une teneur moins grande en matières non saponifiables.

La graisse d'Yorkshire contient des acides gras, des matières non saponifiables, des huiles neutres, etc. La nature des acides gras libres varie avec différents échantillons, suivant la composition du savon ou du corps gras primitivement employé. La matière non saponifiable contient la cholestérine provenant de la graisse naturelle de la toison, et probablement aussi une partie de l'huile minérale dont on mouille la fibre; elle contient encore de l'eau et de la matière minérale.

Le tableau suivant montre la composition de quatre échantillons de graisse d'Yorkshire :

	I	II	III	IV
Pesanteur spécifique à 15°,5 centigrades.	0.9391	0.9417	»	0.9570
— — à 98° centigrades...	0.8900	0.8952	»	0.8720

	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
Eau	0.98	1.53	1.21	0.94
Acide gras	18.61	24.25	24.15	26.43
Huile neutre	68.62	58.25	30.02	16.86
Huile non saponifiable	11.68	15.83	44.44	55.74
Cendre	0.11	0.14	0.18	Trace.

Le corps gras est également employé pour la fabrication des graisses lubrifiantes, et je crois utile de donner ici son point de conflagration :

Température de vaporisation	182° centigrades.
Point de conflagration	220° —
Essai au feu	248° —

J'ai mentionné plus haut que la graisse d'Yorkshire est quelquefois soumise à la distillation. Je vais brièvement décrire ce procédé.

La distillation est opérée dans des alambics en fonte (le fer forgé ne peut pas être employé, parce qu'il est très rapidement corrodé par les acides gras) semblables aux alambics à goudron et reliés à des appareils à condensation.

Dans la plupart des fabriques, on emploie de la vapeur surchauffée en même temps que la chaleur directe, l'action de la vapeur surchauffée augmentant le rendement en produits utiles et améliorant la qualité de ceux-ci.

Les alambics sont d'une capacité de 1000 gallons (environ 4500 litres) et peuvent contenir près de 4 tonnes de graisse. Au début de la distillation, on applique la chaleur directe seule, jusqu'à ce que l'eau de la graisse soit chassée, ce qui dure de 10 à 16 heures. Au bout de ce temps, on fait passer dans l'alambic un courant de vapeur surchauffée jusqu'à la fin de l'opération.

Quelques sortes de graisse fournissent une petite quantité d'une « huile essentielle » (« spirit oil ») légère ; d'autres n'en fournissent pas.

Après cette huile vient le produit principal, une huile limpide d'un jaune pâle qui, en refroidissant, se solidifie en une graisse jaune pâle, connue sous le nom de « graisse de première distillation ». Ce produit met 20 à 24 heures à passer. Il est suivi d'une huile verdâtre qui est recueillie séparément et est connue sous le nom d'« huile verte » ou « graisse brute ». Ce produit retourne à l'alambic pour être distillé avec une charge fraîche de graisse, ou est employé pour la fabrication de graisses lubrifiantes très brutes.

36 heures environ après le commencement de la distillation, une huile épaisse fait son apparition. A ce moment, on éteint le feu et l'on retire le « brai » qui reste dans l'alambic.

Le tableau suivant montre les produits obtenus dans la première distillation d'un échantillon de graisse d'Yorkshire :

	Pour 100.
Eau et perte	20.76
« Huile essentielle »	4.10
« Graisse de première distillation »	45.54
« Huile verte »	15.47
« Brai »	14.13
	100.00

On peut traiter la « graisse de première distillation » de deux façons différentes : 1° on la soumet à une nouvelle distillation, ou 2° on la soumet à la pression pour la résoudre en deux produits, oléine et stéarine. Dans la première opération, la « graisse de première distillation, » obtenue comme il a été dit plus haut, est de nouveau introduite dans un alambic et traitée comme dans la première distillation. On obtient de cette manière deux produits : « graisse de deuxième distillation » et « brai. » Ce dernier est plus mou que celui obtenu dans la deuxième distillation, et pour cette raison on lui donne souvent le nom de « brai mou. » Le but principal de la deuxième distillation est l'amélioration de la qualité et de la couleur des produits.

La « graisse de première distillation » fournit 96 pour 100 environ de « graisse de deuxième distillation » et 4 pour 100 de brai.

On recueille dans un bac les graisses obtenues dans ces deux distillations et on les laisse refroidir lentement en maintenant pendant plusieurs heures la température à 21°. La stéarine qu'elles contiennent se dépose à l'état granuleux, ce qui facilite les opérations subséquentes. Le refroidissement soigné des graisses joue un rôle très important dans l'obtention d'un rendement maximum en oléine avec une détérioration aussi petite que possible des linges des presses. Cette opération est quelquefois effectuée au moyen d'auges métalliques peu profondes placées dans une position inclinée sur des chevalets, dans une chambre dont la température est maintenue de 21° à 25° centigrades. L'oléine qui s'égoutte de la stéarine est d'ordinaire considérée comme étant de meilleure qualité que celle obtenue par la pression, et est désignée sous le nom d'« huile n° 1. » La seule objection qui puisse être faite à ce procédé, c'est la corrosion rapide des auges métalliques et la décoloration de l'oléine par le métal dissous.

La graisse refroidie est mise dans des canevas, et les gâteaux sont placés entre les plateaux d'une presse hydraulique, où ils sont soumis pendant six heures à une pression de trois tonnes environ par pouce carré. L'huile ainsi exprimée constitue l'oléine liquide n° 2, tandis que la stéarine reste sous forme de gâteaux solides.

La graisse fournit environ 66 pour 100 d'oléine et 34 pour 100 de stéarine. En sortant de la presse, l'oléine est trouble et doit être clarifiée par la filtration.

Composition et propriétés des produits de la graisse d'Yorkshire.

L'« huile essentielle », qui constitue le premier produit de la distillation de la graisse, est jaune pâle; mais, avec le temps, elle devient d'ordinaire brun rougeâtre. Je parlerai plus loin des causes de ce changement de couleur.

Elle a une odeur empyreumatique désagréable et est très inflammable.

Sa densité à 155° centigrades est de 0.744. Elle commence à bouillir vers 150° centigrades; 10 pour 100 passent vers 170° centigrades, et elle distille ensuite régulièrement jusqu'à 240° centigrades. A cette température, 62 pour 100 d'huile ont passé dans le récipient. La distillation continue en diminuant graduellement jusqu'à 320°. A partir de ce moment, la température monte rapidement. L'huile contient une petite quantité d'acide libre corrrespondante à 4.2 pour 100 d'acide oléique.

L'acide azotique ne l'attaque que très lentement, l'acide sulfurique la carbonise un peu, tandis que les alcalis neutralisent simplement la petite quantité d'acide libre qu'elle contient.

Les « graisses distillées » sont jaune pâle et présentent une structure granuleuse. Deux échantillons que j'ai examinés avaient la composition suivante :

	Huile de première distillation. — Pour 100.	Huile de deuxième distillation. — Pour 100.
Eau	0.98	1.04
Acide libre	63.12	66.56
Matière non saponifiable	12.88	13.24
Huile neutre, etc.	23.02	19.16
	100.00	100.00

Il est intéressant de noter que la « graisse de deuxième distillation » contient plus d'acide libre et de matière non saponifiable que la « graisse de première distillation. » Ceci était à prévoir, la distillation de la graisse devant déterminer la décomposition partielle de l'huile neutre qu'elle contient et la formation de corps acides et d'hydrocarbures.

Oléine. — Cette substance, connue plus souvent sous le nom d'« huile à laine », sort de la presse sous forme d'une huile pâle, mais prend graduellement une coloration brun pâle. Cette coloration est indubitablement due à la présence de composés ferriques provenant du métal des presses ou des bacs.

Cette huile est surtout employée pour le graissage de la laine, ce qui lui a valu son nom. Mais on l'a aussi employée pour la fabrication d'huiles lubrifiantes et de savon.

Elle varie beaucoup dans sa composition qui, en grande partie, est déterminée par celle des graisses dont elle provient.

Le tableau suivant montre les analyses de plusieurs échantillons « d'huile à laine » :

	I	II	III	IV	V
Densité à 15°,5 centigrades.	0.9031	0.898	0.905	0.900	0.9091
Densité à 98° centigrades...	0.852	0.8403	0.849	0.8434	»
	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
Eau....................	1.12	2.33	1.38	2.51	»
Acide libre..............	55.02	56.26	56.35	59.83	64.42
Huile non saponifiable.....	34.66	29.46	16.32	38.92	9.95
Huile neutre.............	9.20	11.95	28.65	»	25.63
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Ces nombres ne sont qu'approximatifs. L'acide libre est calculé comme acide oléique, tandis que d'autres acides, à poids moléculaires supérieur et inférieur, se trouvent probablement en présence.

Le point de conflagration des huiles de deux sortes diffèrent par environ 16° Fahrenheit. Il est bon de rejeter toute huile dont le point de conflagration est situé au-dessus de 330° Fahrenheit (183° centigrades).

Stéarine. — Ce produit offre une substance solide jaune pâle, d'aspect graisseux. La stéarine fournie par la « graisse de première distillation » est plus foncée que celle fournie par la « graisse de deuxième distillation »; son point de fusion est situé un peu plus haut, et elle contient moins d'acides gras et plus d'huile.

Le tableau suivant donne les analyses de trois échantillons de stéarine :

	N° 1	N° 2	N° 3
Densité à 15°,5 centigrades.......	0.9193	0.9044	»
Densité à 86° centigrades.........	0.836	»	»
	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
Eau.........................	0.6	1.48	2.85
Acide libre.....................	88.6	76.3	72.13
Huile non saponifiable...........	0.49	0.4	3.12
Huile neutre....................	2.11	7.7	»
Point de solidification............	45° cent.	53°,5 cent.	»
Point de fusion..................	48° cent.	57° cent.	»

L'acide a été calculé comme acide stéarique, mais je suis d'avis que la stéarine contenait des acides d'une puissance de combinaison plus grande. L'huile neutre a été extraite par l'éther de pétrole après neutralisation par de l'alcali. La stéarine contenait évidemment d autres substances en dehors de celles énumérées plus haut.

Saponifiée par de la soude, la stéarine fournit un savon qui forme avec l'eau une masse excessivement gélatineuse, dont il est très difficile d'extraire par l'éther l'huile libre qui peut se trouver en présence. On peut la mélanger avec 25 pour 100 de paraffine sans que l'on remarque, par la saponification, la séparation d'huile minérale.

C'est cette circonstance qui rend la stéarine de la graisse d'Yorkshire si utile dans la préparation des suifs durs qui sont des mélanges de stéarine et de paraffine. D'autre part, grâce à l'état gélatineux du savon qu'elle fournit, elle est de peu de valeur dans la fabrication du savon.

Le brai trouve différents usages, tels que fabrication de papiers et tissus imperméables, etc.

REVUE DES PROGRÈS DE L'ANALYSE CHIMIQUE

Dosage de l'azote et de l'acide phosphorique dans les corps organiques,

Par le docteur OTTO LANGE.

(*Chemiker Zeitung*, novembre 1888, p. 1587.)

Il était intéressant, en raison de l'extension que prend le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl, d'essayer si la liqueur obtenue par le traitement sulfurique suivant cette méthode, ne pourrait servir au dosage de l'acide phosphorique total. Pour cela, il fallait s'assurer : 1° que ce traitement sulfurique détruit la substance organique sans laisser de composés d'oxydation incomplète, capables de troubler le dosage de l'acide phosphorique, et 2° que les sels métalliques, ordinairement employés d'après Kjeldahl, n'exercent non plus aucune influence sur la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien.

Voici dans quelles conditions a opéré l'auteur :

Dans un matras à attaque sulfurique, plus spacieux que ceux communément employés, ayant de 300 à 350 centimètres cubes de capacité, on traite 10 grammes de substance par 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 0 gr. 5 de mercure ou 0 gr. 5 à 1 gramme de sulfate de cuivre.

Quoiqu'il n'ait trouvé, dans la pratique, aucun inconvénient à l'emploi du mercure qui active la combustion bien plus que le sel de cuivre, l'auteur préfère cependant ce dernier à cause des vapeurs mercurielles que pourrait théoriquement dégager le précipité magnésien à la calcination.

La substance organique est entièrement brûlée dans l'espace de une heure, une heure et quart avec mercure, et de deux heures à trois heures avec sel cuivrique.

On étend la liqueur sulfurique à 500 centimètres cubes avec de l'eau et l'on emploie une partie aliquote au dosage de l'ammoniaque formée ; une autre part, soit 50 centimètres cubes correspondant à 1 gramme de substance, est traitée par 100 centimètres cubes de liqueur citrique de Maerker (1) et 25 centimètres cubes de mixture magnésienne; on agite jusqu'à formation du précipité que l'on peut jeter sur filtre au bout d'un quart d'heure.

Les analyses-témoins que cite l'auteur sont très favorables. Cette méthode offre une notable simplification dans l'analyse des cendres d'os, os broyés, superphosphates mélangés de sels ammoniacaux et autres engrais composés.

Procédé pour débarrasser de composés azotés l'acide sulfurique employé aux dosages d'après la méthode de Kjeldahl,

Par G. LUNGE.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1888, p. 662.)

Meldola et Moritz ont proposé (2) de purifier l'acide sulfurique pour le dosage de l'azote en y ajoutant une petite quantité de nitrite de sodium et chauffant fortement. Ils

(1) Maerker emploie :

acide citrique	1.500	grammes.
eau	3	litres.
ammoniaque à 24 pour 100	5	—
et complète avec eau	7	—

(2) *Journal of the Society Chemical Industry*, 1888, p. 63.

prétendent détruire ainsi l'azote existant sous forme d'ammoniaque et le chauffage prolongé doit entraîner les dernières traces d'azote nitreux.

Or ce procédé repose sur une donnée expérimentale sûrement erronée. Le chauffage n'enlève en aucune façon l'azote nitreux existant dans l'acide sulfurique concentré sous forme de sulfate de nitrosyle : $SO^2(OH)(HAzO)$. Si les auteurs ont obtenu un acide sulfurique pur, c'est qu'ils ont employé exactement la quantité de nitrite de sodium nécessaire pour détruire l'ammoniaque existant dans leur acide sulfurique, suivant l'équation :



$$SO^2(OH)(OAzO) + AzH^3 = Az^2 + SO^2(OH)^2 + H^2O.$$

Lunge, quoique la preuve expérimentale de l'objection ci-dessus fût faite depuis longtemps, a cependant vérifié le fait. Il a chauffé 200 centimètres cubes d'acide sulfurique contenant 0 gr. 1764 d'acide nitreux AzO^2H jusqu'à les réduire de moitié. Dans le résidu il a retrouvé 0 gr. 1750 d'acide nitreux, c'est-à-dire 99 pour 100 de la quantité primitivement contenue, tandis que les 100 centimètres cubes distillés n'en avaient entraîné qu'une trace à peine sensible à l'essai qualitatif.

La méthode présentée par Meldola et Moritz ne peut donc s'appliquer qu'à un acide sulfurique dont on aura au préalable déterminé la teneur en ammoniaque, en ajoutant alors la quantité exactement théorique de nitrite. Mais alors autant vaut faire, comme Kjaldahl l'a proposé, une simple correction tenant compte de l'ammoniaque produite par l'acide sulfurique que l'on emploie. Ce procédé a même l'avantage d'être indépendant de la forme de combinaison de l'azote (ammoniacal ou nitreux).

Dosage de l'azote. — Méthodes officielles adoptées par le Congrès des chimistes agricoles des États-Unis d'Amérique.

(D'après *Chemische Industrie*, octobre 1888.)

1° *Dosage d'azote par combustion à l'oxyde de cuivre.* — Pour les engrais ordinaires, on emploie de 1 à 2 grammes de substance. Pour l'analyse de substances plus riches en azote, on en pèse 2 ou 3 fois moins.

On charge le tube à combustion (66 centimètres de longueur, 1 cent. 3 de diamètre intérieur) de la manière suivante :

Une couche d'environ 5 centimètres de longueur d'oxyde de cuivre en grains grossiers ;

La substance mélangée avec de l'oxyde de cuivre fin, de manière à occuper dans le tube environ 10 centimètres de longueur ;

30 centimètres d'oxyde en gros grains ;

8 centimètres de cuivre métallique ;

6 centimètres d'oxyde ;

Enfin, entre deux tampons d'amiante, environ 1 gramme de bicarbonate de sodium.

On conduit la combustion de la manière ordinaire.

Le tube doit dépasser la grille d'environ 2 centimètres et demi. On le relie à une pompe à air, mieux à la trompe à mercure de Sprengel, au moyen d'un bouchon de caoutchouc enduit de glycérine.

On reçoit l'azote dans un azotomètre calibré, d'au moins 100 centimètres cubes.

Pour le calcul des résultats, on peut se servir des tables de Battle et Dancy.

2° *Dosage par la méthode de Kjeldahl.* — Le mémoire original décrit minutieusement la construction et le dispositif de l'appareil. Relevons seulement ce point : comme toutes les sortes de verre, sous l'influence des vapeurs d'eau ammoniacales, cèdent une quantité d'alcali non négligeable, comme l'ont montré Kreussler et Henzold (1), il est

---

(1) *Berichte der deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 34.

préférable de ne pas faire usage de réfrigérants en verre : on construit tous les tubes servant au dégagement et à la condensation des vapeurs ammoniacales en étain fin.

La substance est mélangée d'oxyde de mercure dans la proportion de 4 : 3 environ ; l'oxyde préparé par voie humide est préférable. Cette précaution abrège de beaucoup la durée de l'attaque sulfurique qui est généralement complète au bout d'une heure, et rend le plus souvent inutile le traitement ultérieur au permanganate de potasse.

Si l'on a affaire à des engrais contenant des nitrates, on emploie une méthode de Kjeldahl modifiée.

3° *Méthode de Kjeldahl modifiée.* — On charge le matras avec 0 gr. 75 à 1 gr. 5 de substance, 36 centimètres cubes d'acide sulfurique, 2 grammes d'acide salicylique. En remuant continuellement, on ajoute peu à peu 3 grammes de poudre de zinc. Finalement, on verse 2 à 3 gouttes de solution de chlorure de platine et l'on chauffe, d'abord très doucement, jusqu'à ce qu'on ne coure plus risque de voir la masse écumer et déborder, puis jusqu'à franche ébullition. Lorsqu'il cesse de se dégager des vapeurs blanches, après 5 à 10 minutes de cuisson, on ajoute environ 0 gr. 75 d'oxyde de mercure et l'on cuit de nouveau jusqu'à décoloration. S'il arrive que le contenu du matras se prend en masse avant que l'on soit arrivé à la décoloration, on met 10 autres centimètres cubes d'acide sulfurique, puis quelques centigrammes de permanganate pour compléter l'oxydation. Pour le reste on opère comme suivant la méthode 2.

4° *Dosage de l'azote d'après la méthode de Ruffle.* — Cette modification de la méthode de Will-Warrentrapp est applicable aux engrais contenant des nitrates. On calcine dans un tube de fer de 56-60 centimètres de longueur et 1 cent. 6 de diamètre intérieur.

On mélange 1 gramme de la substance avec 1 gramme d'un mélange à parties égales de charbon pulvérisé et de fleur de soufre (A).

D'un autre côté on mélange 18 grammes de chaux sodée avec 21 grammes de thiosulfate de sodium (B).

On charge dans le tube, d'abord 5 grammes du mélange B, puis le mélange intime de A avec 30 grammes de B. On achève de remplir le tube avec le reste de B et de la chaux sodée. On arrête à 20 centimètres de l'extrémité du tube au moyen d'un tampon d'amiante.

L'opération se conduit d'ailleurs comme à l'ordinaire.

Il est plus commode et plus sûr d'opérer dans un tube à combustion ordinaire, à pointe étirée en baïonnette. Au lieu du mélange A, on prend, avec la substance, de 5 à 10 grammes d'un mélange à poids égaux de sucre en poudre et de fleur de soufre. A la fin de l'opération, on brise la pointe du tube et l'on aspire de l'air à travers l'appareil, pendant quelques minutes.

5° *Dosage d'après Will et Warrentrapp.* — Aucune modification à la méthode connue par la chaux sodée. Comme indicateur, pour la titration, on se sert d'une teinture alcoolique de cochenille.

Dosage de l'acide phosphorique.

Mêmes références que le Mémoire précédent.

On insiste avant tout sur les soins à prendre pour avoir un *bon échantillon moyen.*

1° *Dosage de l'humidité.* — Pour les sels de potassium ou d'ammonium, nitrates, sulfates, chlorures, on chauffe de 1 à 5 grammes à 130° jusqu'à poids constants.

Pour les engrais ordinaires et tous autres engrais chimiques, on chauffe de 2 à 5 grammes, suivant la plus ou moins grande finesse du produit ou l'homogénéité du mélange, à l'étuve à 100°, pendant 5 heures.

2° *Acide phosphorique soluble dans l'eau.* — On lave sur filtre, 2 grammes de substance ; on la passe ensuite dans un mortier où on la broie avec eau en une bouillie bien homogène et on jette sur le même filtre. On lave jusqu'à 250 centimètres cubes d'eau de lavage. Si celle-ci est trouble, on acidule jusqu'à ce qu'elle reprenne sa lim-

pidité. On dose l'acide phosphorique, comme ci-dessous (4°) dans une partie aliquote de la liqueur.

3° *Acide phosphorique insoluble dans le citrate d'ammoniaque.* — Le résidu de l'opération 2 est passé avec 100 centimètres cubes de liqueur de citrate d'ammoniaque neutre $d = 1.09$, dans un matras d'environ 200 centimètres cubes de capacité. On bouche au liège et on porte le matras dans un grand bain-marie, chauffé à 65°. On agite pour porter rapidement le contenu du matras à cette température à laquelle on laisse se continuer la digestion pendant une demi-heure. On filtre la liqueur chaude, à la trompe, si possible, et on lave avec de l'eau à la température ordinaire. Le résidu insoluble est calciné au creuset de platine jusqu'à destruction de toute substance organique, et repris par 10 à 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ou nitrique concentré. On laisse digérer à la température ordinaire jusqu'à ce que tout le phosphate soit dissous. On étend à 200 centimètres cubes, on filtre sur papier sec et l'on titre l'acide phosphorique, comme il est dit au § 4, ci-dessous.

S'il s'agit de doser le phosphate soluble dans le citrate dans des phosphates qui n'ont pas été solubilisés par un acide, on en traite 2 grammes, comme il vient d'être dit; seulement on laisse de côté le lavage à l'eau. On dose ensuite l'acide phosphorique de la portion insoluble suivant l'un des procédés du § 4.

4° *Dosage de l'acide phosphorique total.* — On attaque le produit, environ 2 grammes, suivant l'un des procédés :

a) En l'humectant avec 5 centimètres cubes de solution de nitrate de magnésie, séchant, calcinant et reprenant par un acide.

b) En dissolvant dans 30 centimètres cubes d'acide nitrique concentré additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

c) En chauffant avec 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et ajoutant avec précaution, environ 1/2 gramme de chlorate de potassium en poudre fine.

On fait bouillir, dans l'un ou l'autre cas, jusqu'à ce que le phosphate soit totalement dissous et la substance organique détruite. On étend à 200 centimètres cubes, filtre sur papier sec et dose PO^5 dans une partie aliquote, soit 50 centimètres cubes de la liqueur filtrée; on neutralise par l'ammoniaque, et, dans le cas où l'on a attaqué par HCl, on ajoute environ 15 grammes de nitrate d'ammonium. A la solution chaude, on ajoute, pour chaque décigramme présumé d'acide phosphorique, 50 centimètres cubes de liqueur molybdique, on laisse en contact pendant une heure au bain-marie à 65°, on filtre, on lave avec la solution de nitrate d'ammonium. Il est de bonne précaution de remettre la liqueur filtrée en digestion avec quelques centimètres cubes de liqueur molybdique, pour s'assurer que tout l'acide phosphorique a été séparé.

Le précipité molybdique est redissous sur filtre dans l'eau ammoniacale chaude. La liqueur qui ne doit pas occuper plus de 100 centimètres cubes, est à peu près neutralisée par HCl et traitée, en remuant continuellement par la mixture magnésienne ajoutée goutte à goutte, à la burette. Après un quart d'heure, on alcalinise avec 30 centimètres cubes d'ammoniaque $d = 0.96$. On filtre, on lave à l'eau ammoniacale étendue, 1 volume ammoniaque $d = 0.96$ pour 3 volumes d'eau, on sèche, calcine fortement et pèse.

5° *Acide phosphorique soluble dans le nitrate d'ammoniaque.* — On le détermine par le calcul en enlevant de l'acide total la somme de l'acide soluble dans l'eau et de l'acide insoluble dans le citrate.

PRÉPARATION DES LIQUEURS.

1° *Citrate d'ammonium.* — On dissout dans 1500 centimètres cubes d'eau chaude 370 grammes d'acide citrique commercial pulvérisé. On neutralise approximativement avec du carbonate d'ammonium en poudre. Après un temps d'ébullition pour éliminer tout le gaz carbonique, on laisse refroidir et l'on neutralise exactement à l'ammoniaque

aqueuse en se servant d'une solution alcoolique d'acide rosolique, comme indicateur. On étend à 2 litres. Le poids spécifique à 20° centigrades doit être = 1.09.

2° *Liqueur molybdique.* — Dans 400 grammes ou 407 centimètres cubes d'ammoniaque *d* = 0.96, on dissout 100 grammes d'acide molybdique pur. On verse la dissolution dans 1500 grammes ou 1250 centimètres cubes d'acide nitrique *d* = 1.2. On laisse reposer pendant plusieurs jours en lieu chaud ; on décante ensuite s'il y a lieu et l'on conserve en flacons bouchés émeri.

3° *Nitrate d'ammonium.* — On dissout 200 grammes de sel dans l'eau distillée ; on étend à 2 litres.

4° *Mixture magnésienne.* — Dans la quantité exactement nécessaire d'acide chlorhydrique pur, dissoudre 22 grammes de magnésie récemment calcinée. Ajouter un petit excès de magnésie et faire bouillir pendant quelques minutes pour précipiter les oxydes de fer et d'aluminium et l'acide phosphorique. A la liqueur filtrée, ajouter 280 grammes de chlorure d'ammonium, 700 centimètres cubes d'ammoniaque *d* = 0.96, et ramener le volume à 2 litres.

Au lieu de 22 grammes d'oxyde de magnésium, on peut employer 110 grammes de chlorure de magnésium $MgCl^2 + 6H^2O$.

5° *Nitrate de magnésium.* — Dissoudre 320 grammes de magnésie dans la quantité nécessaire d'acide nitrique ; ajouter un peu de magnésie en excès, faire bouillir, filtrer et étendre à 2 litres.

Nouvelles méthodes d'analyse élémentaire des substances organiques par voie humide.

Par J. Messinger.

(*Berichte d. d. chem. Ges.*, 1888, p. 2910 ; *Chemiker Zeitung*, novembre 1888.)

DOSAGE DU CARBONE.

D'après les observations de l'auteur, toutes les substances organiques chauffées en solution sulfurique concentrée avec de l'acide chromique se trouvent complètement brûlées. Le carbone passe sous forme de gaz carbonique ; l'azote se dégage comme tel ou passe à l'état d'ammoniaque; le soufre, le phosphore et l'arsénic s'oxydent en leurs acides oxygénés stables, acides sulfurique, phosphorique et arsénique. Les éléments halogènes sont mis en liberté, enfin les métaux restent dans la liqueur à l'état de sulfates, ou bien, en présence d'un grand excès d'acide chromique, à l'état de chromates.

Le dosage se fait dans un appareil analogue à celui de Clessen ou de Frésénius pour le dosage de l'acide carbonique ou du carbone dans les fontes et fers. Le gaz carbonique est entraîné par un lent courant d'air dans un appareil à absorption contenant de la lessive de potasse à la concentration habituelle, suivi d'un tube à chaux sodée. Pour ne pas multiplier les trous dans le bouchon du matras, on soude l'entonnoir à robinet servant à l'introduction des réactifs au tube abducteur d'air. Ce dernier débouche à quelques millimètres de la paroi inférieure.

Dans le matras, on charge 5 à 6 grammes d'acide chromique ou 8 à 10 grammes de bichromate finement pulvérisé, puis on ajoute le petit tube contenant la substance pesée, de 0 gr. 15 à 0 gr. 35. Si l'on fait usage d'acide chromique, il faut avoir soin d'empêcher le contact de la substance organique avec l'acide métallique pendant que l'on bouche le matras et qu'on le relie à l'appareil à absorption du gaz carbonique. Pendant que l'on pèse ce dernier, on balaye l'appareil à dégagement par un lent courant d'air séché et débarrassé de gaz carbonique par son passage dans de la lessive de potasse caustique et sur de la chaux sodée. Entre le matras et le tube à potasse, on dispose un petit tube rempli de perles de verre empêchant toute projection ou entraîne-

ment de liquide à l'état vésiculaire. Après le tube à chaux sodée, on ajoute encore un tube à chlorure de calcium.

Les choses étant ainsi disposées, on fait arriver par le tube à entonnoir à robinet environ 30 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Pendant ce temps, on interrompt le courant d'air et l'on refroidit soigneusement le matras. Dans l'analyse de substances volatiles, on brise la queue de l'ampoule contenant la matière à analyser au moyen de la douille de l'entonnoir.

On chauffe maintenant très doucement avec une petite flamme touchant à peine le carton d'amiante sur lequel repose le matras. S'il se dessine au bout d'un moment un dégagement de bulles gazeuses, on éloigne la flamme et on ne chauffe de nouveau que lorsque le dégagement a pris fin. Après deux heures environ, la combustion est achevée; on balaie l'oxygène par un lent courant d'air que l'on continue encore pendant une demi-heure environ après qu'on a cessé de reconnaître la présence de l'oxygène à l'extrémité du tube de dégagement.

La méthode donne en général de bons résultats à la condition qu'on évite toute élévation brusque de température, donnant lieu à un dégagement tumultueux de gaz. Elle n'est pas applicable aux substances très volatiles ou aisément sublimables.

Pour des substances contenant un élément halogène, on dispose, à la suite du tube à perles de verre un petit flacon laveur, contenant de l'iodure de potassium, suivi d'un tube en U garni de verre filé dont la première moitié est imprégnée de nitrate d'argent, l'autre d'acide sulfurique concentré.

Voici les résultats de quelques analyses d'essai :

Phénylehydrazinepyrotartrique : $C^9H^{10}Az^2O^2$,

	Calculé.	Trouvé.			
C..........	60.67	60.46	60.60	60.60	60.57

Acide nitrobenzylidènedithioglycolique : $C^{10}H^{11}SAzO^6$,

	Calculé.	Trouvé.		
C..........	41.64	41.50	41.52	41.63

Azide benzoïque : $C^7H^6O^2$,

	Calculé.	Trouvé.	
C..........	68.85	68.60	

Dianilide de l'acide phosphotrihydroxypyrotartrique : $C^{21}H^{23}O^6PAz^2$,

C..........	58.60	58.46	

Benzine chloronitrée : $C^6H^4ClAzO^2$,

C..........	45.75	45.73	

Thiophène : C^4H^4S,

C..........	57.14	57.26	57.23

DOSAGE DU SOUFRE.

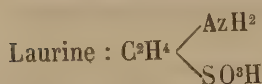
Avec des combinaisons peu volatiles, on peut oxyder en solution permanganique alcaline ou bien en liqueur chlorhydrique avec acide chromique. Celui-ci doit être débarrassé d'acide sulfurique par plusieurs cristallisations dans l'acide nitrique.

Pour brûler la substance par l'acide permanganique, on introduit avec elle, dans un ballon de demi-litre de capacité relié à un réfrigérant vertical, de 1 gr. 1/2 à 2 grammes de permanganate et 1/2 gramme de potasse caustique pure. Par l'extrémité supérieure du tube réfrigérant, on fait arriver 20 à 30 centimètres cubes d'eau et l'on chauffe à l'ébullition pendant deux à trois heures. Après refroidissement, on fait arriver goutte à goutte, dans la liqueur légèrement colorée en rouge, quelques centimètres

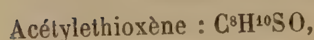
cubes d'acide chlorhydrique et l'on chauffe jusqu'à parfaite décoloration de la liqueur. Celle-ci est passée dans un verre à précipité et traitée par $BaCl^2$.

Pour oxyder par le bichromate ou l'acide chromique, on ajoute à la substance 2 à 3 grammes du premier, 1 à 2 grammes du second et 20 à 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique dilué, préparé avec deux parties d'acide chlorhydrique concentré et une partie d'eau. On chauffe, pendant deux heures au réfrigérant ascendant et, après ce temps, on ajoute 2 à 3 gouttes d'alcool ; s'il se dégage encore une odeur aldéhydrique, il faut continuer à chauffer.

L'un ou l'autre procédé peut être commodément appliqué à l'essai qualitatif du soufre dans les substances organiques. Quant au dosage, il a donné de bons résultats avec les nombreux composés que l'auteur a essayés, sauf pour quelques sulfones, comme l'héliantine, le sulfonal, etc. Voici du reste quelques analyses :


Laurine : $C^2H^4 \langle {AzH^2 \atop SO^3H}$

	Calculé.	Trouvé.	
S..........	25.60	25.68	25.50


Acétylethioxène : $C^8H^{10}SO$,

S..........	20.77	20.48	20.45


Acide p.nitrobenzylidènedithioglycolique : $C^{11}H^{11}S^2AzO^6$,

S..........	20.19	20.19	20.28

DOSAGES DE L'ARSENIC, DU PHOSPHORE, DE L'ANTIMOINE.

Les substances organiques contenant l'un de ces éléments au nombre de leurs constituants sont facilement détruites par l'acide chromique en liqueur sulfurique.

La substance pesée dans un petit tube est introduite dans le matras avec 4 à 5 grammes d'acide chlorhydrique. On bouche et on relie l'appareil au réfrigérant vertical. Par l'extrémité de ce dernier on fait arriver dans le matras 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué de moitié de son poids d'eau. On chauffe doucement. Après une heure environ, on ajoute encore 10 centimètres cubes d'acide sulfurique et l'on chauffe durant une nouvelle heure. Il importe de ne pas chauffer trop fort. La liqueur refroidie doit être transparente et ne contenir aucun précipité en suspension.

Pour les substances phosphorées, on passe le contenu du matras dans un verre à précipité chauffé au bain-marie ; on y dissout 3 à 4 grammes de nitrate d'ammonium solide et l'on ajoute 50 centimètres cubes de liqueur molybdique (liqueur molybdique ordinaire ; on suppose employé à l'analyse de 3 à 4 décigrammes de substance). On maintient chaud pendant deux à trois heures, après quoi on recueille le phosphomolybdate sur filtre, on lave avec la solution de nitrate d'ammonium (20 grammes de sel pour 100 centimètres cubes d'eau) ; on redissout sur filtre par de l'ammoniaque à 2 pour 100 chaude. La liqueur filtrée, qui doit avoir au plus 50 centimètres cubes, est additionnée de 4 à 5 gouttes de solution concentrée d'acide citrique, pour empêcher la précipitation des traces de chrome entraînées avec le précipité molybdique. On traite maintenant par la mixture magnésienne, etc.

Le procédé fournit des résultats exacts ; il réussit très bien avec les substances qui résistent à l'attaque par le procédé de Carius. Celles-ci sont complètement brûlées au bout de deux heures par le mélange d'acide sulfurique et chromique.

Pour le dosage de l'arsenic, on précipite la liqueur étendue à 100 centimètres cubes environ et chaude par l'hydrogène sulfuré jusqu'à refus. On lave le précipité à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré jusqu'à parfaite élimination du chrome. Filtre et précipités sont traités, suivant la méthode de Classen, par 50 centimètres cubes d'eau

oxygénée ammoniacale. Après une heure d'ébullition, on filtre, on alcalinise par ammoniaque et l'on précipite par $MgCl^2$.

L'antimoine se dose le plus commodément en alcalinisant le produit de l'oxydation par la potasse caustique, ajoutant du sulfure de sodium et après une demi-heure d'ébullition déposant l'antimoine électrolytement suivant le procédé de Classen.

Les autres combinaisons organométalliques peuvent être analysées par le même procédé. La solution oxydée est amenée dans une capsule de platine tarée, additionnée d'oxalate d'ammonium et soumise à l'électrolyse.

ANALYSES-TÉMOINS.

Chlorure de tétrahydroxypropylidènephosphonium : $(CH^3.CH^2.COH)^4PCl$.

	Calculé.	Trouvé.	
P..........	10.23	10.40	10.47

Oxyde de triphénylephosphine : $C^{18}H^{15}PO$.

P..........	11.15	10.10	11.09

Oxyde de trinitrotriphénylephosphine : $C^{18}H^{12}Az^3O^7P$,

P..........	7.50	7,33	7.34

Triphénylarsine : $C^{18}H^{15}As$,

As.........	24.49	24.40	24.63

Triphénylestibine : $C^{18}H^{15}Sb$,

Sb.........	34.56	34.46	34.57

Les substances organiques contenant des éléments halogènes se détruisent, comme on l'a dit, avec mise en liberté de l'élément halogène. La réaction peut servir à l'essai qualitatif; mais les essais de dosage n'ont pas conduit jusqu'ici à des résultats satisfaisants.

Modification dans le procédé d'analyse organique par combustion.

Par W. L. Dudley.

(*Berichte*, t. 21, p. 3172, et *Chemiker Zeitung*, 1888, p. 337.)

L'auteur se sert d'un tube en platine de 48 cent. 5 de longueur et 1 cent. 5 de diamètre se prolongeant à l'une des extrémités par un tube de même matière de 13 centimètres de longueur et 0 cent. 5 de diamètre. L'autre extrémité, servant à l'introduction de la substance et à l'arrivée des gaz — air, oxygène, azote suivant les cas — est fermée par un obturateur à vis traversé par un bout de tube de 0 cent. 5 de diamètre. Le dispositif et la marche de l'analyse sont ceux, connus depuis longtemps (1), pour la combustion en tube fixe. En arrière de la nacelle contenant la substance, l'auteur dispose un rouleau de toile de platine très fine (gaze de platine) qu'il est facile de déplacer pour enlever ou remettre la nacelle. Ce rouleau n'occupe que 3 cent. 5 de longueur, mais il suffit, d'après l'auteur, pour brûler les vapeurs qui reflueraient à un moment donné et empêcher toute perte de substance par condensation de produits de combustion incomplète dans la partie antérieure du tube.

(1) Employés d'abord par M. Terreil, croyons-nous.

L'oxyde de manganèse Mn^2O^3 est préférable à l'oxyde de cuivre, même pour la combustion suivant l'ancien dispositif. On l'obtient en traitant du carbonate de manganèse par de l'acide nitrique moyennement dilué et froid, évaporant à siccité, puis calcinant fortement jusqu'à destruction de toute trace de nitrate. On divise le produit calciné en grains de la grosseur moyenne d'un grain de blé. Durant la combustion, cet oxyde n'est jamais réduit au delà du protoxyde Mn O, de sorte que le platine n'est pas attaqué.

Pour les substances volatiles, on dispose entre l'ajutage d'entrée du tube et les appareils à dessécher l'air ou l'oxygène, une petite ampoule contenant la substance pesée ; le tube étant chaud, on fait passer dans l'ampoule de l'azote sec (obtenu en faisant passer de l'air sur du cuivre chauffé au rouge puis sur de la potasse caustique). En même temps on chauffe doucement l'ampoule au moyen d'une plaque de tôle sous laquelle brûle une petite flamme à alcool. Ce dispositif répartit également la chaleur sur l'ampoule et sur les tubes abducteurs.

On achève la combustion par un courant d'air ou d'oxygène, suivant le cas ; l'oxyde Mn^2O^3 se trouve régénéré.

La combustion de la substance ne demande pas plus de 30 à 40 minutes, de sorte qu'il est facile d'exécuter une analyse par heure, le tube se refroidissant et s'échauffant beaucoup plus vite que le tube en verre (1).

Moyen commode de préparation de l'oxygène.

Dans beaucoup de laboratoires on prépare encore l'oxygène pour les besoins de l'analyse par le vieux procédé de calcination du chlorate de potasse. Ce moyen n'est pas absolument sans danger, comme l'on sait, et il est loin d'être très commode. De plus l'oxygène qu'il fournit n'est pas pur et contient toujours du chlore, soit sous forme de gaz *occlus*, soit à l'état de combinaison oxygénée volatile.

Au prix où l'on trouve aujourd'hui l'eau oxygénée dans le commerce, il est beaucoup plus simple de se servir de ce composé pour préparer l'oxygène. On peut, comme le recommande C.-F. Gœhring (2), alcaliniser légèrement l'eau oxygénée à 3 pour 100 par l'ammoniaque et ajouter quelques gouttes de permanganate. Il se produit aussitôt un vif dégagement d'oxygène. Si le dégagement se rallentit ou s'arrête, on ajoute une nouvelle dose de permanganate. L'oxygène disponible est entièrement dégagé lorsqu'une goutte de liqueur, acidulée par l'acide sulfurique, offre la coloration rouge de l'acide permanganique.

W. Lindner (3) rappelle qu'il a proposé il y a 4 ans un procédé tout à fait analogue ; il acidule fortement l'eau oxygénée et y envoie du permanganate en liqueur concentrée. Dans ce cas l'oxygène produit provient pour moitié du permanganate et l'oxygène revient à meilleur marché. De plus, le dégagement est facile à conduire puisqu'il est réglé par l'arrivée de la solution permanganique (4).

---

(1) Le tube de platine peut offrir quelque avantage au point de vue de la rapidité de l'opération; mais, outre son prix élevé, il a l'inconvénient de ne pas permettre, comme on le fait avec le tube en verre, de suivre de l'œil les progrès de la combustion. Enfin, il est bien étonnant qu'on obtienne de bons résultats avec un tube en platine, alors que ce métal au rouge est si singulièrement poreux pour les gaz.

(2) *Chemiker Zeitung*, 12 décembre 1888.

(3) *Ibid.*, 1885, p. 976.

(4) On peut se demander si l'oxygène obtenu par le procédé de W. Lindner n'est pas plus ou moins mélangé d'ozone ?

Nous croyons qu'encore aujourd'hui le procédé qui fournit l'oxygène le plus pur et le plus économiquement consiste à chauffer doucement une solution concentrée de chlorure de chaux additionnée de quelques gouttes de nitrate de cobalt.

Sur le dosage de la paraffine.

Par B. Pawlewski et J. Filemonowicz.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie* et *Berichte*, 1888, p. 2973.)

Les auteurs ont déterminé la solubilité relative de la paraffine d'ozokérite et des huiles qui l'accompagnent dans un grand nombre de produits industriels, tels que les huiles de graissage, les huiles d'éclairage, les vaselines, etc.

Ils trouvent qu'il faut, pour dissoudre 1 gramme de paraffine d'ozokérite, fondant à 64°, en grammes :

Sulfure de carbone		7.6
Benzine légère, distillant au-dessous de 75°	$d = 0.7233$	8.5
Essence de térébenthine	$d = 0.857$	16.1
Cumol commercial, distillant jusqu'à 160°	$d = 0.867$	23.4
Cumol fractionné, entre 150 — 160°	$d = 0.847$	25
Xylol ordinaire, entre 135 — 143°	$d = 0.866$	25.1
Xylol purifié, entre 136 — 138°	$d = 0.864$	22.7
Toluène ordinaire, entre 108 — 110°	$d = 0.866$	26.1
Toluène purifié, entre 108°.5 — 109°.5	$d = 0.866$	25.5
Chloroforme		41.3
Benzine		50.3
Ether ordinaire		50.8
Acétate d'éthyle		419.0
Alcool éthylique à 99 1/2 pour 100 vol		453.6
Alcool amylique commercial bouillant, 127-129°		495.0
Alcool propylique		709.0
Alcool méthylique bouillant, 65°,5 à 66°,5		1447
Acide acétique cristallisable		1668
Alcool éthylique à 94°,5		2149

Parmi ces divers solvants, celui qui dissout proportionnellement le moins l'ozokérite et le plus les hydrocarbures liquides, qui l'accompagnent généralement, est l'acide acétique cristallisable. Ainsi il faut pour :

1 volume d'huile d'éclairage ordinaire	de 8 à 30	volumes d'acide acétique.
1 volume d'huiles bleues	de 25 à 50	id.
1 volume d'huiles vertes	de 30 à 60	id.
1 volume de résidu de pétrole	de 20 à 50	id.

Pour doser la paraffine totale d'une huile à brûler ou à graisser, on en prend de 5 à 20 centimètres cubes et on l'agite vivement avec 100 à 200 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. La paraffine séparée est recueillie sur filtre taré, lavée avec 2 ou 3 reprises à l'acide acétique cristallisable froid, puis à l'alcool à 75 pour 100. On sèche dans le vide et on pèse.

Il arrive souvent que la paraffine se sépare en masse poisseuse qui reste adhérente aux parois du vase où l'on opère le battage avec l'acide acétique. Dans ce cas, on reprend, après lavage à l'acide acétique, par de l'éther ou de la benzine qui dissolvent la paraffine; on évapore le solvant et on pèse le résidu. Il est plus commode à opérer toujours de cette manière, c'est-à-dire de recueillir le précipité sur filtre non taré, de le redissoudre après lavages, par la benzine ou l'éther, et de peser le résidu après évaporation du solvant dans une capsule tarée.

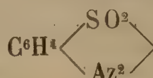
On opère de la même manière avec les produits demi-solides, tels que les résidus de pétrole, les vaselines ; seulement il faut, avec ces produits, augmenter dans une proportion convenable la quantité d'acide acétique employée à la dissolution des hydrocarbures liquides.

Emploi des dérivés diazoïques pour reconnaître la présence des substances organiques dans l'eau.

Par P. Griess.

(*Berichte d. d. chem. Ges.*, t. 21, p. 1830.)

Dans ce mémoire, le dernier sans doute qu'ait écrit l'éminent chimiste, Griess fait remarquer que les plus petites traces d'un composé diazoïque font naître dans une eau contenant des matières organiques dissoutes, légèrement alcalinisée au préalable, une coloration jaune ou brune souvent très marquée. Le composé qui se prête le mieux à cet essai, tant à cause de sa sensibilité qu'à cause de la facilité de sa préparation et de sa stabilité est l'acide paradiazobenzol sulfonique :



Cette réaction peut très bien servir à reconnaître la présence de matières organiques dans les eaux potables. La réaction toutefois n'est pas très sensible avec les substances de la nature des sucres.

Préparation de l'acide paradiazobenzolsulfonique. Dans quatre parties d'acide sulfurique concentré (66° Baumé, acide premier blanc du commerce), chauffé au bain-marie, on introduit, par petites portions, en remuant bien, une partie d'aniline pure (huile d'aniline pour bleu, récemment rectifiée et passant entre 191-192°). On chauffe ensuite au bain d huile jusque vers 160°-180° ; on interrompt l'opération lorsqu'une dizaine de gouttes de la liqueur versées dans environ 1 centimètre cube d'eau et traitées par 1 centimètre cube environ de lessive concentrée de potasse ou de soude caustique ne produisent plus aucun trouble laiteux et ne dégagent plus l'odeur caractéristique de l'aniline. La liqueur refroidie vers 50° est versée dans 10 parties d'eau froide. Le lendemain on trouve l'acide sulfanilique (acide paraamidobenzolsulfonique) séparé en aiguilles plus ou moins bien développées. On jette sur filtre, on lave avec un peu d'eau froide et l'on exprime. On sèche à l'étuve une partie aliquote du produit exprimé pour connaître la quantité de substance sèche dont on dispose.

On dissout la substance obtenue ci-dessus dans environ 6 parties d'eau et quantité suffisante de soude ou de potasse caustique pour avoir une liqueur franchement alcaline. On filtre et on ajoute quelques fragments de glace pour amener la température en dessous de 10° ; on ajoute une solution de nitrite de sodium dans la proportion de 42 grammes de ce *sel sec* pour 100 grammes d'acide para-amidobenzolsulfonique également sec et l'on verse ce mélange dans un poids d'acide sulfurique à 66° Baumé égal au poids de l'acide paraamidobenzolsulfonique sec, étendu de quatre fois son volume d'eau et refroidi à la température ordinaire.

Le dérivé diazoïque se sépare en petits cristaux grenus que l'on recueille, lave à l'eau froide, exprime, sèche à basse température et conserve dans un flacon à l'abri de la lumière. On peut le purifier en le redissolvant dans de l'eau distillée, en ayant soin de ne pas chauffer au-dessus de 60° centigrades, filtrant et laissant cristalliser. Ce réactif se conserve très longtemps inaltéré aussi bien à l'état sec qu'en solution aqueuse.

Composition de différentes gommes et résines.

Par Williams.

(*Chemical News*, 1888, p. 224, et *Chemiker Zeitung*, 1888, p. 322.)

L'objet de cette étude était de déterminer les constantes analytiques moyennes d'un certain nombre de gommes et de gommes et de résines. Les produits analysés étaient

tous *commercialement* purs quoique l'on n'ait pu connaître l'origine certaine de tous.

Les éléments de comparaison ont été donnés par :

1° L'*absorption totale d'alcali*, donnant l'équivalent de saponification. On a fait bouillir la substance avec un excès de potasse alcoolique demi-normale. Après demi-heure, temps suffisant, ainsi que l'ont prouvé les essais préliminaires, on a laissé refroidir la liqueur alcoolique, ajouté quelques gouttes de liqueur de phénolphtaléine et titré l'excès d'alcali au moyen d'acide demi-normal.

2° L'*acidité*, en extrayant la substance par l'alcool fort, bouillant, et titrant la liqueur filtrée avec la solution demi-normale de potasse alcoolique.

3° Le *coefficient d'absorption pour l'iode*, déterminé suivant la méthode et avec les réactifs de Hübl.

4° La *substance sèche*, par dessiccation au bain-marie.

5° *Les cendres*, par calcination au creuset de platine.

NATURE DE LA GOMME.	VARIÉTÉ OU ORIGINE.	1 — Absorption totale de potasse.	1 — Équivalent de saponification.	2 — Potasse saturée par l'acide libre.	3 — Iode absorbé.	4 — Perte à 100°.	5 — Matières minérales.
Ambre jaune	Inconnue	8,68	646	1,54	62,10	1,05	0,28
Gomme arabique	»	8,40	668	0,84	0,51	8,13	0,22
»	»	5,67	989	0,28	Nul.	11,32	2,45
»	»	8,97	625	0,22	Nul.	12,44	2,29
Asphalte de Syrie	Syrie	2,37	2367	0,89	54,08	2,24	6,55
Copal	Manille tendre	18,41	305	13,16	137,79	0,79	0,21
»	Borneo	17,67	318	14,14	138,04	2,24	0,08
»	Singapoore	19,41	289	12,88	123,31	2,41	2,06
»	Sierra Léone (purif.)	12,90	435	8,40	138,04	0,91	0,07
»	Sierra Léone (brute)	13,85	405	7,28	133,35	1,04	0,07
»	Açores	13,16	426	4,62	121,66	1,48	1,03
»	Angola blanche	13,30	422	5,74	129,66	0,57	0,27
»	Rouge pure	13,62	412	6,02	136,90	0,40	0,02
»	Inconnue	12,22	459	5,74	142,24	0,98	Traces.
Dammar	Batavia	3,64	1541	2,24	117,67	0,33	0,01
»	Inconnue	3,11	1804	2,66	142,24	0,85	0,07
»	Id.	4,07	1378	2,10	130,24	0,71	0,03
Sang dragon	Id.	15,34	366	1,12	98,42	9,34	3,58
Elémi	Id.	2,86	1962	1,57	175,39	3,50	0,04
Mastic	Id.	7,34	764	5,04	158,62	0,97	0,20
»	Id.	7,91	709	5,60	159,00	1,46	0,14
Colophane raffinée n° 1.		18,74	298	17,92	115,31	0,13	0,05
» n° 2.		19,57	286	17.78	114,80	0,13	0,02
Colophane brute n° 1		17,64	318	16,94	112,01	0,32	0,08
» n° 2		19,01	294	16,66	113,28	0,34	1,20
Sandaraque	Inconnue	15,54	361	15,40	Nul.	1,88	0,04
»	Id.	15,70	357	14,56	134,30	1,44	0,17
Gomme du Sénégal	Id.	10,42	538	0,28	5,59	23,70	2,59
Gomme laque	Echantillon moyen	20,33	276	6,30	24,62	1,06	0,28
»	Garnet	21,26	263	5,60	28,70	0,72	0,37
»	Fine Orange	20,64	271	6,44	17,52	1,23	0,31
»	Bonne II *a*. Orange	21,07	266	4,76	20,40	0,88	0,42
»	Claire II *a*.	21,14	265	5,60	19,81	1,01	0,63
»	Inférieure II *a*	19,41	289	5,74	19,05	1,41	0,94
Gomme adragante	Inconnue	11,05	508	0,14	Nul.	16,86	2,64
»	Inconnue	11,98	468	0,14	1,66	13,52	2,69

Toutes les déterminations ont été exécutées deux fois et les résultats ci-dessus en donnent les moyennes.

Dosage des alcools supérieurs, spécialement de l'alcool amylique, dans les eaux-de-vie et les alcools d'industrie.

Travaux de l'Institut impérial d'hygiène de Berlin.

(*Chemische Industrie*, novembre 1888.)

Les divers procédés à l'effet de reconnaître et de doser approximativement les alcools supérieurs ont été soumis à un examen comparatif par C. Windisch. On a éliminé comme incertains ou inexacts les procédés de Marquardt, Otto, Hager, Jorissen, Uffelmann et Savalle. La méthode de Roese, a été soumise à des épreuves variées et a été trouvée la meilleure et la plus avantageuse à tous points de vue.

On sait que cette méthode consiste en principe à agiter l'alcool à l'essai avec du chloroforme et à observer l'augmentation de volume de ce dernier.

L'appareil de Roese, amélioré par Herzfeld, consiste en un tube gradué de 175 à 180 centimètres cubes de capacité, élargi à la partie inférieure et étranglé vers la partie où se font les lectures.

Il est divisé entre le 20ᵉ et le 26ᵉ centimètre cube, en demi-dixièmes de centimètre cube, de manière à permettre une lecture à 0 cent. c. 01 près. La partie supérieure est renflée en forme de poire.

Il faut avant tout déterminer l'augmentation normale de volume que subit le chloroforme employé aux essais avec l'alcool pur. A cet effet on prépare avec un trois-six fin goût, bien rectifié, un alcool de poids spécifique 0.96564 à 15°, correspondant à 30 pour 100 d'alcool en volume. On détermine le poids spécifique du trois-six à l'aide du pyknomètre de Reischaner, et l'on se sert des tables de Brix pour l'amener au degré voulu. D'après l'expérience de l'auteur, on arrive toujours en opérant ainsi à un degré un peu fort et il convient d'ajouter successivement de petites quantités d'eau pour obtenir *exactement*, ce qui est le point important, le poids spécifique 0.96564.

On suspend l'appareil dans de l'eau à 15° et l'on y verse du chloroforme pur, rafraîchi à 15° jusqu'à la marque 20 centimètres cubes. On ajoute maintenant 100 centimètres cubes de l'alcool $d = 0.96564$ et 1 centimètre cube d'acide sulfurique de moyenne concentration. La force de l'acide n'importe en rien; il suffit de se servir pour tous les essais du même acide. On fait couler tout le contenu du tube dans la partie renflée, on bouche et on agite en donnant 150 bonnes secousses. On suspend de nouveau l'appareil dans l'eau à 15° centigrades et on laisse le chloroforme se rassembler, ce qui se fait dans l'espace de 5 minutes environ; puis on lit le ménisque du chloroforme. La hauteur observée donne le coefficient d'élévation normal du chloroforme à déduire des observations ultérieures.

Pour essayer des eaux-de vie ou esprits, on en mesure à 15°, 200 ou 100 centimètres cubes suivant le degré, on passe la liqueur dans l'alambic d'essai avec quelques gouttes de potasse caustique, et quelques fragments de pierre ponce et l'on rectifie, en recevant le liquide distillé dans l'éprouvette qui a servi à mesurer. On ramène au volume initial et l'on prend le poids spécifique à 15°. On l'étend maintenant avec de l'eau ou de l'alcool, pour l'amener au poids spécifique 0.96564 à 15° et l'on traite au chloroforme comme ci-dessus.

D'après les essais de l'auteur, chaque augmentation de 0 cent. cubes 15 du volume du chloroforme correspond à 0.1 pour 100 en volume d'alcool amylique.

Soient b, le coefficient d'augmentation observé avec l'alcool pur; c, la valeur correspondante fournie par un alcool donné; a, la proportion d'eau ou d'alcool que l'on a dû ajouter au produit distillé pour le ramener au poids spécifique voulu 0.96564, soit 30 pour 100 en volume, le pour cent, en volume, de l'alcool amylique est donné par la formule :

$$x = \frac{(c - b)\ (100 + a)}{150}$$

La méthode permet de déterminer encore 0.01 volume pour 100 d'huile de pomme de terre.

On a reconnu d'ailleurs que les éthers qui existent normalement dans les eaux-de-vie ou esprits, et les autres impuretés qu'ils peuvent contenir, sucres, colorants, etc., n'influencent pas sensiblement les résultats.

Sur le miel dextrogyre.

Par le docteur E.-O. VON LIPPMANN.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1888, p. 633.)

R. Beusemann (1) a publié, il y a quelques mois, deux analyses de miel naturel, d'origine contrôlée, dans lequel il trouvait 9.41 et 12.59 pour 100 de saccharose. Par suite, ce miel déviait fortement à droite le plan de la lumière polarisée, tandis qu'on admettait jusqu'ici que le miel naturel dévie toujours plus ou moins à gauche.

Von Lippmann a observé le même fait et confirme l'opinion émise par Beusemann que la présence d'une si grande quantité de saccharose dans le miel est due au voisinage d'une sucrerie ou d'une raffinerie où les abeilles vont s'approvisionner. Les abeilles, dit-il, sont un hôte aussi assidu que redoutable des raffineries, et non seulement les abeilles, mais aussi leurs propriétaires, savent tirer un excellent parti des approvisionnements de sucre qui s'y trouvent à profusion. Souvent les raffineurs ont eu à engager procès contre les fabricants de miel installés de propos délibéré dans leur voisinage. Le fait s'est produit récemment à Paris. Dès que les abeilles ont découvert une raffinerie, elles en font l'unique but de leurs pérégrinations; elles s'y pressent en essaims serrés et se jettent sur les sirops dont elles se gorgent à tel point qu'elles ne peuvent plus voler qu'avec peine et se défendre. La surface des pains au clairçage, les réservoirs de sirop à clarifier, les outils, les planchers, les fenêtres, tout est noir de ces hôtes importuns. A l'époque de ces invasions, on asperge trois ou quatre fois par jour, avec de l'eau bouillante, les surfaces couvertes d'abeilles; on en tue par milliers, on les balaie et on les emporte, par paniers, dans les sirops bruts; on retrouve ainsi une notable quantité de sucre.

Les fermetures de toile métallique ne préservent des abeilles qu'à la condition d'être parfaitement établies et entretenues, car la plus petite ouverture est bien vite aperçue, signalée, et, en peu d'heures, livre passage à un flot d'insectes.

Bien que des milliers d'abeilles meurent ainsi chaque jour, le nombre de celles qui échappent est sans doute beaucoup plus considérable et la quantité de sucre volé est plus importante qu'on ne pourrait le croire.

Le miel fourni par ces abeilles manque essentiellement de parfum; mais il est très clair, épais et bien sucré, de telle sorte que certains consommateurs lui donnent la préférence.

Quatre échantillons d'un miel de ce genre que l'auteur a analysés ont donné :

	I	II	III	IV
Eau	22.86	21.81	20.88	23.00
Cendre	0.06	0.07	0.06	0.07
Sucre réducteur	72.36	74.48	62.18	67.40
Sucre de canne	4.88	3.92	16.38	9.93
	100.16	100.28	99.50	100.40

(1) *Ibid.*, p. 117.

Sur l'essai des poivres.

Par J.-N. Zeitler.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1888, p. 510.)

L'auteur a fait l'analyse de poivres noirs en grains, prélevés par l'autorité chez les commerçants de Cannstatt. Les poivres du commerce contiennent jusqu'à 2 pour 100 d'impuretés mécaniques. Celles-ci n'ont pas été séparées pour l'analyse. Lorsqu'il s'agit d'analyses légales, l'expert doit tenir compte des impuretés nécessaires que la récolte, la manutention commerciale d'un produit, ont pu y introduire. Il n'a pas à comparer ses résultats à ceux que fournit le type naturel, isolé, trié et nettoyé avec soin, mais bien plutôt au type commercial du produit incriminé. Au-dessous de 2 pour 100, on ne peut regarder les débris de liqueur, les grains avortés, les petites pierres, etc., comme ajoutés intentionnellement dans les poivres marchands.

Pour doser l'eau, on a séché 5 grammes du poivre très finement moulu dans l'étuve à eau bouillante. Après 2 heures et demie, la dessiccation peut être considérée comme complète.

Le produit sec est employé au dosage de l'extrait. On le traite dans l'appareil de Soxhlet par l'alcool absolu (99° Gay-Lussac). Au bout de 8 heures environ, l'opération est terminée. Les résultats sont bien concordants; il n'y a pas de différence appréciable entre un poivre fraîchement moulu et séché et le même poivre abandonné à l'air pendant quelques mois avant le dosage de l'extrait. On dose les cendres sur 5 grammes de poivre moulu séché à l'air.

Le tableau suivant résume les résultats :

NATURE du PRODUIT.	Eau.	Extrait.	Cendres.	Partie des cendres insolubles dans H Cl — Pour 100 du poivre.	Partie des cendres insolubles dans H Cl — Pour 100 des cendres.
Poivre noir.......	12,05	13,22	7,34	1,86	25,35
Id.	12,35	11,22	3,96	0,21	5,45
Id.	10,79	12,48	4,82	0,45	9,53
Id.	11,90	12,42	4,53	0,30	6,76
Id.	12,48	10,41	3,73	0,10	2,75
Id.	11,67	12,49	5,31	0,50	9,28 (1)
Id.	12,29	12,96	5,16	0,40	7,85
Id.	12,48	12,53	7,93	1,80	22,69 (2)
Id.	11,95	13,93	6,02	0,62	10,33
Id.	12,03	10,66	7,66	1,38	18,05
Poivre blanc......	9,90	11,55	5,03	1,24	26,35

Comme composition moyenne du poivre noir commercial, on a donc :

	Minimum.	Maximum.	Moyenne.
Eau..............................	10,79	12,48	12,00
Extrait..........................	10,41	13,93	12,23 (3)
Cendres..........................	3,73	7,93	5,64
Partie des cendres insolubles dans H Cl...	0,10	1,86	0,76
La même, calculée pour 100 des cendres..	2,75	25,35	11,80

(1) Contenant beaucoup de débris de ligneux, grabeaux.

(2) Contenant environ 2 pour 100 de terre.

(3) D'après E. Baudrimont, *Dictionnaire des altérations et falsifications*, etc., le poivre pur donne 14 pour 100 d'extrait alcoolique. Landrin (*ibid.*) a trouvé de 8 à 11 pour 100.

On a analysé de la même manière la poudre de piment et celle du paprika (1). Voici les résultats :

	Eau.	Extrait.	Cendres.	Cendre insoluble dans H Cl.	Cendre insoluble dans H Cl calculée pour 100 de la cendre totale.
	—	—	—	—	—
Piment.......	11,85	13,92	4,96	Traces.	Traces.
Paprika.......	7,25	28,27	7,40	0,39	5,20
Id.........	9,55	36,39	6,10	0,39	5,07
Id.........	5,90	30,81	7,11	0,47	6,71

Cafés artificiels.

Les gazettes scientifiques d'Outre-Rhin signalent une nouvelle falsification du café qui, différente en cela de ses aînées, ne craint pas de s'annoncer; une publicité étendue est faite par un fabricant de machines de Cologne qui déclare dans ses prospectus que, depuis 1884, il se livre *exclusivement* à la fabrication des machines pour la fabrication du café artificiel, brevetées en Allemagne. Il offre gratuitement à tout acheteur de ses machines (environ 4,500 francs) la recette pour la fabrication de ce café artificiel. Il ne manque pas, dit-il, de pays où les lois qui régissent la vente des denrées alimentaires sont beaucoup moins sévères qu'en Allemagne, ou même n'existent pas du tout, et où la nouvelle industrie pourrait se développer sans contrainte et donner les plus brillants résultats.

La base de ce café artificiel n'est autre que des farines de céréales torréfiées que l'on forme en grains imitant, paraît-il, à s'y méprendre, les grains de café véritable.

L'analyse immédiate a donné (2) :

Humidité..	8.30	pour 100.
Extrait aqueux....................................	34.34	—
Substances organiques insolubles dans l'eau..........	56.26	—
Substances minérales..............................	1.10	—
	100.00	

Un moyen rapide de distinguer les grains de café artificiels, le plus souvent mélangés en proportions diverses, — 15, 20, et jusqu'à 50 pour 100, — avec le café naturel, consiste à placer le café à examiner sur une couche d'éther. Les grains artificiels tombent immédiatement au fond, tandis que les grains naturels, en raison de la teneur du café en corps gras, surnagent pendant quelques instants. Dans l'eau régale ou dans tout réactif acide oxydant, par exemple, $HCl + KClO^3$, les grains naturels se décolorent beaucoup plus vite que les grains artificiels.

L'examen microscopique donne dans tous les cas le moyen de reconnaître la fraude de la manière la plus certaine.

L'analyse d'un produit analogue a donné à J. Koenig (3) :

Eau..	5.14	pour 100.
Substance azotée (Az $\times$ 6.25)......................	10.75	—
Graisse (extrait éthéré)............................	2.19	—
Substance extractive non azotée.....................	76.76	—
Débris ligneux....................................	3.96	—
Cendre...	1.20	—
	100.00	

L'eau dissolvait 29.88 pour 100 de la substance de ce café artificiel, que l'on a reconnu au microscope comme composé uniquement de farine de maïs.

(1) Poudre du piment rouge (*capsicum annuum*).
(2) Reitmair, *Zeitschrift für ang. Chemie*, 15 décembre 1888.
(3) *Ibid.*, p. 630.

Cafés torréfiés avec du sucre ou de la glucose.

Sous le prétexte de conserver l'arome du café et d'empêcher la volatilisation de ses principes utiles, beaucoup de fabricants ajoutent au café, au moment de la torréfaction en cylindres clos, une certaine quantité de sucre ou de sirop.

La vérité est que l'on obtient de meilleur café en torréfiant dans des cylindres percés d'orifices qui laissent se dissiper les fumées âcres produites pendant le brûlage. La torréfaction en cylindre fermé, surtout en présence de sucre, s'oppose à la volatilisation de ces fumées dont le goût se retrouve dans le café, en même temps que le goût de caramel. Les avantages de la torréfaction avec du sucre sont cependant très réels; ils consistent :

1° En ce que le café perd, à la torréfaction, près de 5 pour 100 de son poids de moins lorsqu'on le brûle avec du sucre;

2° En ce que le poids du sucre ou du caramel vient s'ajouter à celui du café;

3° En ce que les cafés de qualités inférieures prennent une apparence plus favorable par le vernis que leur donne le caramel;

4° Enfin, en ce que le surplus de poids résultant de l'enrobage et dû à l'eau et au caramel est vendu au même prix que le café torréfié.

Toutes considérations très sérieuses pour le fabricant!

A. Stutzer et O. Reitmair (1) se servent de la méthode suivante pour reconnaître l'addition de sucre :

20 grammes de café torréfié, *en grains entiers*, sont repris par 500 centimètres cubes d'eau chaude. On agite vigoureusement pendant cinq minutes, puis on jette sur filtre. On évapore 50 centimètres cubes de liqueur filtrée dans une capsule de platine tarée et l'on sèche pendant deux heures à 95-99°. On pèse, on calcine et l'on pèse de nouveau. On a ainsi l'*extrait organique*.

Le café grillé sans addition de sucre donne en extrait organique de 0.44 à 0.72 pour 100; on peut admettre comme limite 0.75.

Quant aux cafés grillés avec sucre, glucose, ou même *dextrine*, la dose d'extrait a varié de 1.81 à 8.31 pour 100 (2). Ces cafés se reconnaissent aisément en ce qu'ils colorent plus ou moins en jaune ou brun l'*eau froide* dans laquelle on les met infuser pendant quelques minutes (2).

Formation d'alliages.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie.*)

D'après Hallock, lorsqu'on chauffe longtemps à 100° : 1 partie de cadmium, 1 partie d'étain, 2 parties de plomb et 4 parties de bismuth en fine limaille et bien mélangées, on obtient l'alliage connu de Wood.

Si l'on place de l'étain sur un morceau de plomb bien limé et si l'on chauffe de 190° à 200°, les deux métaux fondent ensemble.

On peut donc former un alliage avec les matières intégrantes constitutives, sans pression notable, en les soumettant à l'action d'une température supérieure au point de fusion de l'alliage: elle peut en même temps être bien inférieure à la température de fusion du métal le plus fusible entrant dans sa composition.

---

(1) *Zeitschrift für ang. Chemie*, 15 décembre 1888.

(2) Dans l'excellent ouvrage de Chevallier et Baudrimont, nous lisons qu'on a breveté autrefois en Angleterre une machine pour donner à la chicorée la forme du grain de café. Quant à l'enrobage avec du sucre, on ne peut le considérer comme falsification que si l'addition est poussée trop loin ou qu'on y emploie des substances impures, des mélasses, des sirops de glucose.

EXPOSÉ HISTORIQUE DU DÉVELOPPEMENT DE L'INDUSTRIE TEXTILE

Par le docteur O.-N. Witt.

(*Chemische Technologie der Gespinnstfasern von Dr O.-N. Witt. — Braunschweig, Vieweg*, 1888.)

Cette traduction comprend toute l'introduction de l'ouvrage intitulé : *Chemische Technologie der Gespinnstfasern von Dr O.-N. Witt, Braunschweig, Vieweg*, 1888. — Technologie chimique des fibres textiles, par le docteur O.-N. Witt, Brunswick, chez Vieweg, 1888.

Les recherches historiques se bornaient jadis presque exclusivement aux dates et aux récits des événements politiques; plus tard seulement, on arriva à la conviction que la description des produits commerciaux des peuples nous fournissent une appréciation bien plus sûre du degré de leur culture que le récit des victoires et des défaites de leurs armées. Notre siècle a mis en honneur l'étude de la civilisation des peuples, et nous avons trouvé, pour arriver à ce but, une richesse inattendue de matériaux. Depuis la découverte de l'imprimerie, nous avons à notre disposition de nombreux documents pouvant servir à l'histoire de l'industrie textile, tandis que nous sommes très peu renseignés sur les âges précédents.

Parmi les anciens peuples civilisés, les Chinois seuls possèdent une véritable littérature technologique, dont nous avons tout récemment entrepris l'étude. En nous basant sur les détails réellement intéressants déjà puisés à cette source, nous pouvons espérer que la lumière se fera sur bien des points encore obscurs de l'industrie textile, quand on aura mieux approfondi les trésors de la littérature chinoise.

Les Japonais également possèdent une littérature technologique très riche, quoique naturellement beaucoup plus récente; mais ces documents demanderaient aussi à être mieux étudiés.

Dans l'Inde ancienne, la vie commerciale ne semble pas avoir fait le sujet d'ouvrages littéraires, mais les chants en l'honneur des divinités et des héros hindous renferment des descriptions minutieuses de vêtements et de tissus qui peuvent être, pour notre étude, d'un grand intérêt.

Nous connaissons l'activité industrielle des anciens Égyptiens, d'une part, par des observations d'écrivains grecs et romains; d'autre part, par les nombreuses trouvailles faites dans les tombeaux de la vieille Égypte. Jusqu'à présent, malheureusement, on n'a pu mettre encore la main sur un papyrus traitant spécialement de ce sujet.

Quant aux peuples civilisés de l'antiquité les plus rapprochés de nous, les Grecs et les Romains, ils ne nous ont laissé que des renseignements chronologiques très incertains sur le développement de leur industrie textile, quoiqu'il y ait chez les poètes grecs et latins des descriptions détaillées et surabondantes de tissus aux riches couleurs, mais on ne peut admettre ces récits qu'avec la plus grande circonspection, car il est hors de doute qu'ils renferment d'évidentes exagérations. Il n'en est pas moins vrai que nous trouvons dans les différents prosateurs de l'antiquité une série de passages qui, par rapprochement, jettent quelque lumière sur la technique de l'industrie textile.

Pline, qui est, en général, la principale autorité en fait de connaissances scientifiques et industrielles chez les Grecs et les Romains, nous fait malheureusement défaut, car il paraît n'avoir pas jugé l'industrie textile digne d'une description ; nous trouvons cependant chez lui, sous forme d'annotations, quantité d'éclaircissements utiles; de même que nous possédons bien des détails intéressants sur l'époque de l'empire d'Orient.

Lors de l'invasion des Barbares, les connaissances relatives à l'industrie textile furent anéanties avec la civilisation.

Attila, roi des Huns, doit encore avoir possédé et porté des vêtements de pourpre véritable, mais les hordes sauvages qui prirent part à l'invasion des Barbares ne possédaient pas et, par conséquent, ne purent répandre l'art de les fabriquer.

Les Arabes, ce peuple éminemment intelligent, dont l'influence fut si puissante au moyen âge, ont fait faire de grands progrès à la sériciculture dans l'Europe centrale, mais leurs procédés de teinture ne sont pas venus jusqu'à nous.

En revanche, les Vénitiens eurent une influence très grande sur l'industrie textile et notamment sur la teinture. Lss relations qu'ils entretenaient avant et pendant les croisades, avec l'empire d'Orient et l'Asie Mineure, contribuèrent à sauver les derniers vestiges de cet art.

C'est en partant de Venise, leur dernier refuge, que le tissage et la teinture pénétrèrent de nouveau dans l'Europe occidentale pour atteindre successivement en Hollande, en France, en Angleterre et en Allemagne, leur magnifique développement.

L'Asie et l'antiquité classique jusqu'à l'introduction de la sériciculture en Europe.

Les fibres textiles des Chinois les plus anciennes et les plus importantes sont le lin et la soie, auxquels s'ajouta bientôt le coton.

L'utilisation et la culture du lin remontent, chez les Chinois comme chez tous les autres peuples, à la plus haute antiquité. On trouve fréquemment de la toile de lin dans les fouilles des habitations lacustres, ce qui fait dater sa découverte de la fin de l'époque préhistorique.

Nous sommes, par contre, très exactement renseignés sur l'origine de l'industrie textile en Chine (1). L'emploi de la soie apporta un si profond changement dans la civilisation chinoise, que non seulement les historiens donnent les détails les plus circonstanciés sur cette industrie, mais que même les coutumes religieuses en furent influencées.

Un ouvrage spécial, *Hawaï-nan-Tze*, qui fait autorité pour tout ce qui concerne le ver à soie, donne une histoire complète de l'industrie de la soie en Chine; les assertions qu'il contient se trouvent corroborées et complétées par d'autres ouvrages historiques chinois (2), et ont été soigneusement comparées et rassemblées (3).

Ce livre nous apprend que Te-ling-Shi, la femme de l'empereur Hoang-Te, selon d'autres documents sa fille Louit-Seu, s'occupait de la culture du ver à soie, vers l'an 2650 avant J.-C. On fabriquait avec ces vers des cordes pour instruments de musique, sans doute de la même manière dont actuellement encore on fait des lignes à pêcher avec des vers mûrs. Ceci donna à la susdite impératrice l'idée de dévider les cocons des vers à soie et d'en tisser les fils pour en faire des vêtements. L'empereur s'intéressa vivement à cette découverte, et c'est à lui qu'on attribue l'invention de teindre les nouveaux tissus au moyen de couleurs végétales. Il doit avoir le premier porté un vêtement teint en bleu, couleur du ciel, et en jaune, couleur de la terre. L'ingénieuse impératrice fut mise, après sa mort, au rang des divinités, et une constellation céleste (4) lui fut consacrée sous le nom de Maisonnette de soie (Tsan-Fang).

Depuis cette époque, la sériciculture est inséparable de l'histoire de la Chine. Cette industrie était placée sous la protection impériale, et une série d'édits et d'instructions témoignent du constant intérêt que les souverains de l'empire du milieu vouèrent à un

(1) Les renseignements historiques suivants sont en grande partie tirés du bel ouvrage de E. Pariset : *Histoire de la soie*, 2e vol., Paris, 1862.

(2) Th. Wardle, *The wild silks of India.*

(3) *The Chinese miscellany on the silk manufacture and cultivation of the mulberry*, publié par la Société anglaise de Shang-Haï.

(4) La constellation β, *y*, δ, *s*, dans la constellation du Scorpion. Bonafous, l'*Art d'élever les vers à soie au Japon*, p. 135.

art qui leur semblait, plus que tout autre, de nature à élever la moralité du peuple et à combattre la pauvreté (1).

Après le règne de Hoang-Te, l'industrie de la soie resta encore pendant plusieurs générations une prérogative de l'empereur et des nobles. L'empereur Yu (2205 avant Jésus-Christ), dont les actions sont relatées dans le livre *Tschu-King*, favorisa la magnanerie par l'irrigation de grandes étendues de terrains, la plantation de mûriers et le partage des vers à soie entre les habitants. Le *Tschu-King* dénombre explicitement les provinces de l'empire adonnées à la sériciculture et décrit des tissus de soie teints en rouge et en noir qui furent déposés comme tribut d'une de ces provinces au trésor impérial (2).

On utilisait alors la soie, produite d'ailleurs en petite quantité, à la confection d'étendards et de parasols qui servaient à distinguer les diverses classes, et dont la nomenclature est intéressante parce qu'elle dénomme les couleurs que l'on savait appliquer à cette époque. Le jaune était alors la couleur exclusivement réservée à l'empereur et à son épouse; le violet, celles des concubines impériales; le bleu distinguait les chevaliers de premier rang; le rouge, celle du deuxième et le noir appartenait aux chevaliers de troisième et quatrième rang.

Au XII[e] siècle, avant J.-C., la Chine vit se développer une noblesse féodale. Il en résulta un grand nombre de cours princières (au temps de Confucius, 125), qui toutes s'occupaient de répandre la sériciculture. Au VIII[e] siècle, avant J.-C., parurent des brocarts d'or et d'autres tissus de soie précieux, dont quelques-uns même étaient ornés de plumes d'oiseaux tissées avec la soie.

Quoi qu'il en soit, la production de la soie en Chine était très restreinte à cette époque, et elle ne put s'étendre pendant la période d'anarchie et de déchirement à laquelle l'empire chinois fut en proie du VIII[e] au III[e] siècle, avant J.-C., et que l'on a fort bien appelée le moyen âge de la Chine (3).

En considérant la décadence de l'empire chinois à cette époque, son peu d'étendue et son inaccessibilité, on ne peut admettre que les Chinois aient été en rapport avec les Égyptiens, les Phéniciens et les Grecs; il n'est pas plus fait mention de ces relations dans les livres d'histoire chinoise que dans les écrits des peuples occidentaux. Ces rapports ne s'établirent qu'au commencement de notre ère. Nous ne devons, par conséquent, pas faire remonter notre civilisation occidentale aux Chinois, dont la culture etait absolument exclusive.

La Chine n'était pas davantage en relations avec l'Inde, la Perse et les pays qui trafiquaient avec les peuples de l'antiquité. Ces relations ne s'établirent qu'après la fondation de la dynastie Tsin, par Chi-Hoang-Te (249 avant J.-C.) qui réunit sous sa main puissante les petits royaumes, et subjugua les peuplades sauvages répandues autour de la Chine d'alors en leur apportant la civilisation.

A la même époque, une tribu de même race que les Chinois, les Yuë-Tschi (Scythes) furent expulsés de leur patrie originaire et fondèrent, sur les bords de l'Indus, un nouvel empire (indo-scythique) dans le voisinage des Parthes.

C'est par ce peuple, qui avait conservé des relations avec la Chine, que, par l'entremise de la nation commerçante des Parthes, les premières étoffes de soie de Chine parvinrent en Asie Mineure et de là en Europe, c'est aussi à partir de ce moment-là que l'Europe est, pour la première fois, mentionnée dans des auteurs chinois.

Les Chinois, qui avançaient victorieusement vers l'Asie centrale, introduisirent partout la sériciculture, et celle-ci se développa, dans une proportion inespérée, dans beaucoup de provinces nouvellement conquises, et surtout dans la province montagneuse de Sz-Tschuan, qui produit encore aujourd'hui la plus grande partie de la soie fournie par la Chine (4).

---

(1) Wardle. *Loc. cit.*, p. 9.
(2) Traduction du Tschu-King de Panthier, *Panthéon littéraire.*
(3) Guignet. *Histoire des Huns*, t. 1, p. 79.
(4) V. Richthofen. *Die Gebirgsprovinz Sz-tschuan in China, Naturforscherversamml. zu Breslau*, 1874, s. 167.

Pendant le règne de la dynastie de Han, la cour impériale, et avec elle le peuple entier, se livrèrent à un luxe incroyable. La production des brocarts d'or et des tissus de soie les plus précieux ne faisait que croître; l'industrie séricicole, arrivée à ce degré de développement, chercha bientôt des débouchés au dehors; c'est de cette époque que date le commerce régulier de la soie de Chine avec l'Asie Mineure, l'Inde et l'Europe, toujours par voie de terre et par l'entremise des Scythes et des Parthes.

Les renseignements que nous avons sur la façon de produire les tissus précieux, cités plus haut, sont moins complets que ceux que nous avons sur le développement successif de l'industrie textile.

Les étoffes fabriquées par les Chinois n'étaient pas toujours de pure soie; de bonne heure, ils connurent l'art de si bien entourer une chaîne de lin d'une trame de soie que celle-ci seule restait visible, et c'est ainsi que fut créé en Chine le tissage si célèbre du satin. Au début, les ornements des vêtements étaient tous brodés, plus tard on les tissa. Nous avons parlé déjà des fils d'or et des plumes d'oiseaux mêlés à la soie.

Les traitements chimiques auxquels la soie était soumise en Chine se bornaient au décreusage et à la teinture. La première de ces deux opérations se donnait, sans doute, avec un mélange de cendre et d'huile auquel on substitua plus tard le savon véritable. La teinture et le pinceautage de la soie étaient une sorte d'industrie à domicile qui était pratiquée par l'acheteur du tissu blanc selon son bon plaisir.

Nous savons déjà que les Chinois savaient teindre en toutes couleurs. Le *Chi-King* et d'autres ouvrages nous apprennent que toutes ces couleurs sans exception étaient végétales, ils nomment les plantes et décrivent leurs lieux d'origine et l'époque de leur récolte.

Ces plantes ne semblent d'ailleurs pas avoir été utilisées pour les bains de teinture sans autre préparation, ainsi que cela eut lieu plus tard pour les plantes tinctoriales de l'Occident, mais on en extrayait par des traitements appropriés les principes colorants, et on les appliquait sous la forme de dissolutions concentrées par des procédés de teinture spéciaux que nous allons décrire. Un petit nombre seulement de ces matières colorantes sont connues en Europe. Il est prouvé que les Chinois connaissent et utilisent depuis longtemps déjà l'indigo et une certaine espèce de cochenille (sans doute le kermès). Une autre matière colorante, qui n'a été utilisée qu'en Chine, est le lo-kao ou vert de Chine; c'est une couleur superbe qui est extraite des feuilles de certaines espèces de rhamnus. Une matière colorante rouge, qui était utilisée pour la teinture en écarlate vif et en rose, et dont l'auteur de cet ouvrage a pu voir un échantillon, formait une pâte rouge d'une grande pureté, et dont les réactions rappellent celles du carmin de safranum. L'origine de cette matière colorante est inconnue.

Malheureusement les anciens procédés de teinture et les anciennes matières colorantes sont tombées en désuétude en Chine, depuis que l'Europe y importe de grandes quantités de couleurs artificielles.

La teinture des anciens Chinois semble avoir été une sorte d'opération de foulardage. On teignait généralement à froid en imprégnant le tissu, soit d'un bain colorant, soit d'un mordant (qui contenait, le plus souvent, du sel marin); on enroulait, battait et pressait le tissu afin d'obtenir une teinte uniforme et on séchait à l'air. Un mordançage préalable n'avait sans doute lieu que pour les tissus mélangés, et c'est probablement à propos de cette opération que les mémoires parlent de couleurs fixées par un passage à la vapeur d'eau bouillante (1).

Plus les Chinois étendaient les bornes de leur empire vers le sud et l'ouest et gagnaient des provinces dans les régions tropicales, et plus ils apprenaient à connaître les fibres textiles de ces contrées et les différentes espèces de vers à soie, si nombreuses dans l'Inde. Plus ingénieux que les Hindous, ils surent habilement utiliser les connais-

---

(1) *Mémoires des missionnaires sur la Chine*, vol. 5. — E. Biot. Recherches sur les mœurs des anciens Chinois, *Journal asiatique*, nov. 1843.

sances acquises et atteignirent ainsi à une grande perfection. Bien que nous n'ayons aucun renseignement écrit là-dessus, nous pouvons admettre avec une certaine assurance que les Chinois employaient au commencement de notre ère la ramie, le jute et le bombyx du chêne.

Nous ne savons que peu de choses relativement à l'industrie textile au Japon, mais quand les trésors littéraires de cette contrée seront mieux connus, nous pouvons nous attendre à des révélations intéressantes.

La sériciculture, la teinture et l'impression de tissus de soie et de coton étaient déjà en plein développement, lorsque nous apprîmes à connaître l'empire insulaire de l'Asie orientale.

Des récits, des légendes et des fables japonaises prouvent que les Japonais avaient appris ces arts, ainsi que beaucoup d'autres, des Chinois (1), en passant par l'entremise des Coréens. La sériciculture a été introduite au Japon au quatrième siècle de notre ère. Il est cependant à remarquer que le ver du mûrier et celui du chêne ne sont pas les mêmes au Japon qu'en Chine. Le premier se rapproche par sa nature du ver du mûrier sauvage assyrien, tandis que le second forme une espèce particulière et fournit au Japon cette soie si renommée de Yama-Maï, qui, pendant des siècles, était exclusivement réservée à l'usage de l'empereur.

La Corée, Siam, l'Annam, la Birmanie sont, sans aucun doute, redevables aux Chinois du développement de la sériciculture chez eux, comme aussi de leur civilisation tout entière.

Toutefois, l'histoire de l'industrie textile en Chine offre peut-être moins d'intérêt que le peu que nous savons sur la fabrication des tissus chez les Assyriens et les Égyptiens, ces peuples les plus anciennement civilisés de la terre, auxquels nous devons les premiers germes de notre propre civilisation.

Les monuments que les Égyptiens nous ont laissés, et dont les inscriptions hiéroglyphiques nous renseignent si exactement sur les mœurs religieuses et les usages de ce peuple, nous révèlent peu de choses au point de vue du commerce et de l'industrie.

Dans les tombeaux égyptiens, nous trouvons heureusement les meilleurs sujets d'études c'est-à-dire les tissus mêmes fabriqués par les Égyptiens. Ils sont d'une finesse et d'une beauté extraordinaires, et sont la preuve que les Égyptiens connaissaient à fond l'art de la filature et du tissage; parmi les tisus découverts, il y en a de très compliqués, des gobelins, des velours, des peluches ainsi que des dentelles et des étoffes à jour (2).

Les assertions d'Hérodote sur l'habileté artistique des Égyptiens dans ce domaine sont brillamment corroborées par ces trouvailles.

La nature de la matière qui servait à la fabrication de ces tissus a été très discutée. Rouelle (3) et le savant Forster (4) admettent que c'est du coton. On en concluait que le coton était réservé chez les Égyptiens pour les usages religieux, et sa fibre considérée comme sacrée, tandis que le lin servait à l'usage journalier. De nouvelles recherches micrographiques ont renversé cette opinion (5). Tous les linceuls enveloppant les momies et datant de 500 ans avant J.-C. sont en toile de lin, tissu que les Égyptiens étaient arrivés à produire avec une perfection comparable à celle de nos fabrications actuelles (6). Le coton n'apparaît comme objet de culture que vers l'an 500, et semble avoir été introduit dans la Haute-Égypte par la Perse, où il était connu depuis les temps les plus reculés.

---

(1) Cela est prouvé, par exemple pour l'industrie des couleurs du goudron. Comp. A.-W. Franck, *Japanese Pottery South Kensington Museum art Handbooks*, p. 8, ff.

(2) Jomard et Roger. *Expéd. d'Égypte*, t. 3 et 4 (Expédition d'Égypte de Napoléon I[er]). Comp. aussi les tissus conservés dans les divers musées.

(3) Mémoire lu à l'Académie en 1750.

(4) Forster. *De bysso antiquorum*, p. 78.

(5) Wiesner. *Rohstoffe des Pflanzenreiches*, s. 330.

(6) Hérodote, lib. 3, cap. 47. — Pline. *Hist. nat.*, lib. 19, cap. 2.

Nous savons que les Assyriens et les Babyloniens cultivaient le coton et en faisaient de fort beaux tissus qui étaient pour eux un important objet de commerce; il est probable qu'ils savaient teindre et imprimer ces tissus. Hérodote (1) raconte que des peuples asiatiques de la région du Caucase (par conséquent voisins des Perses) peignaient des animaux sur leurs vêtements au moyen d'une pâte composée de feuilles écrasées avec de l'eau. Ces peintures n'étaient pas effacées par l'eau et duraient autant que le tissu qu'ils ornaient.

Le comte Potocki (2) prétend avoir retrouvé cette coutume chez des peuplades voisines de la mer Caspienne; il décrit, comme devant servir à cet usage, une plante qu'il appelle *mariana* et qui est une sorte de garance.

Il est possible que l'impression égyptienne, décrite si exactement par Pline, provienne de ces régions (3). « En Egypte, dit-il, on teint les tissus d'une façon très extraordinaire; on peint les étoffes blanches non pas avec des couleurs, mais avec une substance incolore qui attire la matière colorante. Puis on les trempe dans une dissolution bouillante de la matière colorante, et au bout d'un certain temps, on les en retire teintes et, chose extraordinaire, elles prennent dans ce bain unique non pas une seule, mais diverses couleurs, selon la nature du mordant. Les couleurs ne disparaissent pas au lavage. »

Voilà donc la teinture en garance décrite aussi clairement que possible.

Les momies étaient enveloppées de ces tissus imprimés ou d'autres, teints en bleu indigo; ils étaient très recherchés dans l'antiquité, mais pas toujours solides à la lumière (4).

Il n'y a aucun indice qui puisse nous faire croire que les anciens Égyptiens aient connu la véritable soie; Pline même, qui pourtant a vécu au premier siècle de notre ère, ne nomme que le coton et le lin en fait de fibres textiles utilisées en Égypte (5).

Les Israélites non plus ne paraissent pas avoir connu la soie.

Le mot schesch, qui se trouve dans l'*Exode* et que Luther a traduit par soie, doit, d'après des recherches récentes, signifier du tissu de lin très fin (6), que les Israélites avaient, sans doute, appris à connaître en Égypte.

Il est généralement admis que les Hindous élevaient des vers à soie et savaient en utiliser le produit depuis les temps les plus reculés; en effet, il est fait mention dans les plus anciennes œuvres sanscrites, le *Ramayana*, le *Mahabharata* et autres, d'une fibre textile dont la dénomination ne peut se traduire que par le mot soie. Il serait cependant extraordinaire, en raison des rapports bien connus des Indes avec l'ancienne Egypte, les Phéniciens, les Grecs et les Romains, qu'une aussi belle matière que la soie eût été depuis les âges les plus reculés répandue en Inde, sans que les peuples civilisés d'Occident en eussent eu connaissance.

Des recherches plus récentes (7) ont démontré que le mûrier, à la vérité, est indigène dans l'Inde septentrionale, mais non pas le ver à soie. Il est donc probable que celui-ci a été importé aux Indes de sa vraie patrie, la Chine, et cela à l'époque où commencèrent les relations entre l'Inde et la Chine, c'est-à-dire au II[e] siècle avant J.-C. La soie mentionnée dans le *Ramayana* est probablement identique aux soies sauvages des différentes contrées de l'Inde, le Tussor, l'Éria et la soie de Mooga; ces fibres étaient sans doute connues et employées aux Indes depuis des temps immémoriaux; et bien qu'elles n'atteignissent pas au brillant et à l'éblouissante blancheur de la soie véritable, elles avaient cependant une certaine valeur par leur solidité, leur légèreté et leur

(1) Hérodote, lib. 1.
(2) Potocki. *Voyage dans les steppes d'Astrakan et du Caucase*, t. 1, chap. 8.
(3) Pline. *Hist. nat.*, lib. 35, cap. 42.
(4) Clément d'Alexandrie. *Paedag.*, lib. 2, cap. 10.
(5) Pline. *Hist. nat.*, lib. 19, cap. 2-6.
(6) Forster. *De bysso antiquorum*, p. 8.
(7) Helfer. *Journal of the Asiatic Society of Bengal*, vol. 4, p. 40.

moelleux. La bombycia, citée par Hérodote, est à mentionner en même temps que ces soies indiennes.

Les Perses non plus ne semblent pas avoir connu la soie avant qu'elle ait été importée chez eux par les Chinois. Il est vrai que Ferdusi décrit dans son *Schach-Nameh* la préparation du tissu de lin, de soie et de laine par Djemschid, à une époque antérieure à Cyrus; pourtant il est aisé de reconnaître que cette description ne repose pas sur des données historiques, mais que c'est une fiction du poète qui a vécu dix siècles après J.-C. et qui connaissait fort bien la soie (1).

Hérodote ne cite nulle part la soie, à propos des guerres de Perse; cependant il parle de vêtements médiques, expression que l'on a voulu traduire par étoffes de soie. Toutefois, il est facile de démontrer qu'il ne s'agissait que de laine ou de coton (2).

Les Perses ont pratiqué de très bonne heure l'art de tisser le coton, de teindre et d'imprimer ce textile; il en est de même des Hindous. Depuis les temps les plus reculés, on a pratiqué l'impression aux Indes, le pays du monde le plus riche en matières colorantes. C'est là que l'on semble s'être servi d'abord de planches d'impression, d'ornements découpés en bois, qui, trempés dans un bain colorant et imprimés sur le tissu, servaient à produire des chitas ou des indiennes (3). Les imprimeurs hindous formèrent de bonne heure une caste et leur métier se transmettait de père en fils.

Cette circonstance déjà prouve que les Hindous surent de bonne heure utiliser les précieuses matières colorantes que la nature leur offrait.

Nous sommes d'autant moins renseignés sur la nature de ces matières colorantes, que celles employées actuellement aux Indes n'ont été que fort imparfaitement étudiées. Il est suffisamment connu que quelques-unes de nos principales couleurs, l'indigo (μελαν ινδικον), la lacdye, le purree, la gomme-gutte, le cachou et le bois de Brésil, proviennent de l'Inde.

Quelques-uns de nos procédés de teinture et d'impression actuels, comme par exemple la cuve d'indigo à l'orpiment, sont aussi d'origine hindoue.

L'industrie de la laine a toujours joué un rôle inférieur chez les peuples civilisés d'Asie, car toutes les races ovines de l'Asie sont peu appropriées à la production de la laine. Par contre on a de bonne heure songé à tisser les poils longs et soyeux de certaines espèces de chèvres de l'Inde septentrionale; on les considérait même comme ayant plus de valeur que la soie. C'est ainsi que prit naissance l'industrie des châles Cachemire et d'autres tissus fabriqués avec le poil d'une chèvre du Thibet.

Jamais le lin n'a été cultivé aux Indes comme plante textile, il était remplacé par le jute et quelques autres fibres libériennes; en revanche le coton fournissait là, comme dans les autres contrées d'Asie, les vêtements pour le peuple.

Outre les fibres dont nous avons parlé, on connaissait encore dans l'antiquité un intéressant produit textile, que l'on préparait en Assyrie et dans l'île de Cos, au moyen des cocons vides d'un ver à soie sauvage. De nos jours, l'attention des éleveurs de vers à soie a été attirée de nouveau par la richesse et la beauté de la soie fournie par ces cocons. Ce ver est le Bombyx (Lasiocampa), Otus, Drury (4), qui se reproduit régulièrement en Asie Mineure, en Syrie et dans les îles grecques de l'archipel et qui a été acclimaté plus récemment en Dalmatie, dans l'Italie méridionale et la Sicile.

Aristote (5) qui nous a même conservé le nom de l'inventeur de cette industrie, Pamphyle, la fille de Latoos de Cos, nous donne une description de la fabrication de ce tissu précieux qu'il appelle bombycia. Les cocons étaient récoltés, cuits dans l'eau et effilés. La fibre ainsi obtenue était filée et produisait un tissu extrêmement fin.

---

(1) Pariset. *Histoire de la soie*, t. 1, p. 42.

(2) Pariset. *Ibid.*, p. 45, etc.

(3) Emmeric David. *Histoire de la gravure.*

(4) A. Wailly. Catalogue raisonné des séricigènes sauvages (*Bulletin de la Soc. nationale d'acclimatation de France*, p. 23).

(5) Aristote. *Hist. animal.*, 5, 19.

Pline (1) reproduit les assertions d'Aristote presque textuellement et il est à supposer que plusieurs des expressions traduites dans la Bible, par soie, se rapportent à cette matière (2). Les vêtements de Cos étaient très appréciés dans l'antiquité avant et après l'introduction de la soie.

A l'époque du luxe le plus effréné à Rome, les dames portaient sur la peau, comme unique habillement, de ces vêtements teints en pourpre; cette coutume a été vivement réprouvée par les critiques moralistes.

Si maintenant nous nous occupons de l'état de l'industrie textile chez les peuples civilisés de l'Occident et leurs plus proches voisins, nous rencontrerons de grandes différences. C'est aussi le lin qui est la fibre la plus anciennement cultivée et travaillée par les Grecs et les Romains. Mais on emploie, en outre, dès les premiers âges, la laine des moutons, dont la consommation va sans cesse en augmentant. Qui n'a entendu parler des vêtements de laine que Pénélope fabriquait en l'absence de son mari?

Les grandes presqu'îles de la Méditerranée sont la patrie originaire des moutons à laine, dont l'élève était l'occupation des Grecs et des Romains, avant qu'ils eussent entrepris leur mission civilisatrice. Les femmes filaient et tissaient. La première opération s'effectuait de la façon la plus primitive (3); pour la deuxième elles se servaient d'un métier à tisser dont l'usage s'est conservé encore bien avant dans l'ère chrétienne. La chaîne était maintenue verticalement en état de tension par des poids et pendait librement; la trame la traversait au moyen d'une navette dont la longueur dépassait la largeur du tissu (4). On fabriquait aussi beaucoup d'étoffes mélangées dont la chaîne était en lin et la trame en laine.

Les Grecs et les Romains apprirent à connaître le coton au V[e] siècle, avant J.-C. Ils le recevaient de Babylone par l'Asie-Mineure et en faisaient plus de cas que de la laine.

La quatrième fibre textile de l'antiquité était sans doute la bombycia, mentionnée par Aristote; elle était régulièrement importée de Cos en Grèce et en Italie, où elle trouvait toujours des amateurs. Enfin, au II[e] siècle avant J.-C., la soie de Chine s'ajouta encore aux fibres déjà connues; elle arrivait en Europe par la voie de terre en passant par l'Indo-Scythie et la Bactriane; elle attirait l'attention générale par son brillant et sa blancheur et donna un nouvel essor à l'industrie textile.

Il paraît probable que pendant longtemps la soie arrivait en Europe comme produit décreusé et tissé; elle était considérée comme le produit d'une plante et rarement utilisée seule; à cause de sa grande valeur, on la mélangeait presque toujours à d'autres textiles. Les tissus pure soie s'appelaient *holoséria*, ceux dont la chaîne était en lin et la trame en soie *tramoséria*, et ceux dont la chaîne était en soie *subséria*. Les Grecs appelaient la soie *Ser*; ce mot tirait évidemment son origine du mot chinois *Si* (en coréen *Sir*), qui signifie soie.

Par extension ils donnèrent aux Chinois, producteurs de la soie, le nom de *Seres*, ce qui les amena à appeler la soie *Sericon*. C'est sous ce nom de *Sericum* que le produit pénétra chez les Romains.

Le commerce de la soie était alors entre les mains des Parthes; ils achetaient la soie aux Chinois par l'entremise des Scythes et la vendaient filée et généralement tissée aux Romains. La route de terre pour arriver en Chine était gardée secrète et soigneusement surveillée par les Parthes. Lorsqu'au temps des empereurs, le luxe et par suite la consommation de la soie s'accrut à Rome, les Romains se décidèrent à nouer des relations avec la Chine par voie maritime. C'est ainsi que selon l'historien chinois Man-Tualin, la

---

(1) Pline. *Hist. nat.*, 11, 26.

(2) Pariset. *Hist. de la soie*, 1, p. 58.

(3) Cette méthode s'est conservée en Valachie jusqu'à nos jours, ainsi que l'auteur a eu l'occasion de le constater.

(4) Le métier à tisser à la main horizontal, tel qu'il est utilisé chez nous, est originaire de l'Asie orientale.

première députation romaine parvint à la cour de Chine, vers l'an 165, après J.-C., avec un message de l'empereur Au-Fun (Marc-Aurèle) à l'empereur Huan-Ti.

La preuve que c'est de cette époque que datent les premières relations avec la Chine, ressort du nouveau nom que les auteurs anciens donnent à la Chine. Le nom de *Sers*, généralement usité, est remplacé par *Thin*, en latin *Sines*, qui dérive évidemment du nom de *Tsin*, que les Chinois donnent à leur pays.

Nous n'avons point de détails sur la réussite de l'ambassade de l'empereur Marc-Aurèle, mais nous savons que, peu de temps après, de la soie arriva à Rome, par voie maritime, en passant par l'Egypte. Ce n'est plus uniquement de la soie décreusée qui arrive en Europe, mais de la soie brute qui est tissée pour des vêtements légers et moelleux et qui remplace peu à peu la bombycia. Sous l'empire les femmes romaines de l'aristocratie ne portaient guère que des vêtements de soie ou de demi-soie. Les hommes aussi adoptèrent ce tissu à plusieurs reprises, tandis qu'à d'autres moments ils se contentaient des bombycia de Cos.

Le prix de la soie était très élevé à cette époque, Pariset (1) a calculé que sous le règne d'Aurélien, le kilogramme de soie pourpre coûtait environ 5000 francs et le kilogramme de soie brute, environ 1,200 francs. Ces prix élevés tombèrent, il est vrai, avec le temps, et l'usage de la soie se répandit de plus en plus, de sorte qu'au IVe siècle, il n'y avait plus une seule classe de la société qui ne portât des vêtements de soie (2).

L'usage de la soie et le commerce de la soie avec la Chine se transportèrent à Byzance, lorsque cette ville devint la capitale de l'empire d'Orient. Ce trafic se continua avec diverses fluctuations jusqu'au VIIe siècle de notre ère, époque à laquelle l'importation de la sériciculture en Europe donna une nouvelle impulsion à l'industrie textile de notre continent.

Par ce qui précède on peut se faire une idée assez exacte de l'emploi des matières textiles chez les Grecs et les Romains. Il en ressort en outre, que les tissus confectionnés avec ces matières recevaient généralement une teinture. Il nous reste maintenant à rendre compte de ce que nous savons sur l'emploi et la production des couleurs chez les Grecs et les Romains. Nos connaissances sur ce sujet se bornent aux rares renseignements que nous donnent Pline et quelques autres auteurs. La teinture semble avoir rapidement atteint une certaine perfection. Du temps d'Alexandre le Grand, on savait non seulement fixer sur la laine la pourpre et quelques autres nuances, mais encore on était à même de teindre les fibres pourtant si peu souples du lin, en noir, jaune, bleu foncé et en vert (formé de bleu et de jaune), toutes couleurs solides au lavage (3).

Dans l'ancienne Rome, la teinture était déjà pratiquée comme un métier et Numa Pompilius chercha à la fortifier et à la relever en l'organisant en corporation (*Collegium tinctorum* (4).

Les Romains disposaient d'un nombre suffisant de couleurs pour qu'on ait dû les diviser en *colores principales* et en *minus principales*. Les premières étaient portées indifféremment par les hommes ou par les femmes, tandis que celles de la seconde catégorie étaient réservées exclusivement à l'un ou à l'autre des deux sexes. C'est ainsi que, par exemple, le jaune n'était employé que pour des voiles de noces. Dans les jeux du cirque les partis en présence se distinguaient par la couleur de leurs vêtements. Le vert (*color prasinus*), l'orangé (*col. russatus*), le gris (*col. venetus*) et le blanc.

Voici les matières colorantes citées par Pline :

1. *Alumen* (*Salsugo terræ*) alun ; sous ce nom il faut comprendre sans doute différents sels et en particulier la soude naturelle. Pline parle d'alun noir et d'alun

---

(1) Pariset. *Loc. cit.*, p. 142.
(2) Saint Grégoire de Nazianze. *De rebus suis carmina*, édit. Paris, 1630, t. 2, p. 32.
(3) Pline. *Hist. nat.*, 19, 1.
(4) Plutarque. *Vita Numæ*, cap. 71.

blanc (1), son observation prouve que dans l'antiquité déjà on travaillait avec des mordants.

2. *Fucus marinus* (2), algue, herbe marine: on a voulu entendre par là des lichens. On mélangeait généralement cette matière à d'autres couleurs, pour leur donner du liant. Il me semble plus probable qu'il est question ici de véritable varech, dont les décoctions mucilagineuses étaient employées à fixer les mordants d'alumine, comme l'est encore aujourd'hui la bouse de vache.

Toutes les espèces de *Fucus* n'étaient pas également bonnes. Celui de Crète était particulièrement estimé.

3. Les feuilles de chêne (3) servaient évidemment à teindre en noir.

4. *Genista*, le genêt des teinturiers, produisait de belles et solides couleurs jaunes (4).

5. *Lotos medicago arborea*, le sorbier, dont l'écorce et la racine produisaient diverses nuances, de celles que nous appelons aujourd'hui couleurs mode (5).

6. L'écorce et le cerneau du noyer fournissaient la matière première d'une couleur brune (6).

7. Le Vouède ou pastel (*Glastrum* ou *Vitrum*) (7) servait à la teinture en bleu et cela selon toute évidence sous la forme d'une *cuve*, qui donnait même une fleurée, car Pline parle, sous le nom d'*indicum*, d'une couleur de palette, préparée avec une écume bleue que l'on recueillait au moyen de balais. Il est impossible de savoir si cet *indicum* était la même chose que le *Melan Indikon* des Grecs, ou si c'était réellement de l'indigo. Dans tous les cas les anciens ne savaient pas dissoudre l'indigo véritable.

L'antiquité était surtout riche en matières colorantes rouges; nous en donnons la liste.

8. La garance (*Rubia*, *Erythrodanus*) était appliquée avec beaucoup de succès (8).

9. *Anchusa*, la racine de buglosse, si riche en matière colorante et que les dames romaines employaient comme fard (9), ainsi que cela se pratique encore actuellement en Russie. Cette racine, appelée *Alkana* (orcanette), est aujourd'hui encore une matière colorante appréciée.

10. *Hyacinthus* ou *Porphyranthes*, la fleur de pourpre (10) ou jacinthe, était sans doute une espèce de mauve, avec laquelle les Gaulois, produisaient des couleurs pourpre de petit teint.

11. *Coccus*, graines d'écarlate, le kermès ou Alkermès du moyen âge, insecte semblable à la cochenille et vivant sur les feuilles du chêne, était très répandu en Lusitanie (11) où on le récoltait activement.

12. Enfin le *Murex*, source de la célèbre couleur pourpre des anciens.

On a beaucoup écrit sur la pourpre. Les écrivains antiques en parlent avec une admiration, qui s'adresse peut-être moins à la beauté de la couleur qu'au rôle important qu'on lui a fait jouer dès les temps les plus reculés. La pourpre était chez tous les peuples de l'antiquité l'emblème de la dignité royale; elle jouait dans le monde ancien le rôle que la couronne a joué plus tard. La difficulté de recueillir la matière première, la solidité remarquable des colorations qu'elle fournit, expliquent suffisamment le choix qu'on avait fait de cette substance colorante pour les vêtements royaux et sacerdotaux.

---

(1) Pline. *Hist. nat.*, 35, 15.
(2) *Ibid.*, 26, 10; 32, 6.
(3) *Ibid.*, 13, 15.
(4) *Ibid.*, 16, 18.
(5) *Ibid.*, 16, 30.
(6) *Ibid.*, 15, 22.
(7) *Ibid.*, 19, 3; 21, 6.
(8) Pline. *Hist. nat.*, 19, 4; 24, 11.
(9) *Ibid.*, 22, 20.
(10) *Ibid.*, 21, 26.
(11) *Ibid.*, 9, 41; 15, 8.

Cette espèce d'auréole, qui entourait la pourpre dans l'antiquité, s'est conservée jusqu'à nos jours. On a fait de nombreuses recherches pour trouver la cause de la disparition totale de la pourpre et de l'oubli dans lesquels est tombée au XII[e] siècle cette teinture, qui avait été pourtant l'une des industries les plus florissantes des pays méditerranéens, et si la lumière ne s'est pas faite entièrement là-dessus, on est pourtant parvenu à éclaircir la question, jusqu'à un certain point.

Quelques savants et surtout Schmidt (1) ont fait l'examen des documents qui nous restent, et, en les soumettant à une sérieuse critique, ils ont cherché à rétablir le procédé de la teinture en pourpre.

Récemment encore, les recherches des philologues ont été éclairées au point de vue chimique par W. de Miller (2). Tous ces auteurs s'appuient sur la description assez circonstanciée de Pline. Outre celle-ci nous possédons encore une autre relation sur la teinture en pourpre qui est d'un très grand intérêt. Elle se trouve dans la Ἰωνια, écrite par la princesse Eudoxie Makrembolitissa (3), femme de l'empereur Constantin Monomachos ; les procédés usités en Phénicie pour la teinture en pourpre au XI[e] siècle y sont exactement décrits.

Du reste les anciens ne donnaient pas le nom de pourpre (en grec Πορὑρα), à une nuance déterminée, mais à toute une série de couleurs qui passaient par tous les tons, depuis le bleu le plus tendre, jusqu'au violet le plus foncé, et qui étaient produites par des moyens très différents ; en effet, on employait les extraits de deux variétés de coquillages de couleurs absolument différentes et on les nuançait encore par l'addition de matières colorantes végétales, dont nous avons déjà parlé.

Les Phéniciens et spécialement les Tyriens sont, de l'avis de tous les auteurs, les inventeurs de la teinture en pourpre. Ils conservèrent à travers les âges un grand renom de supériorité dans cet art, bien que depuis longtemps déjà la teinture en pourpre fût pratiquée au moyen de procédés très divers, sur tout le littoral de la Méditerranée. Les produits de cette industrie variaient encore comme ton et comme valeur. L'île de Cythère surtout était réputée par la grande quantité de coquillages qu'elle produisait. Les diverses espèces de murex employés dans la teinture en pourpre étaient :

I.—*Purpura pelagia* (Πορὑρα), un grand coquillage, probablement le *murex trunculus*. L'impératrice Eudoxie nous fait une description vivante de la pêche de cet animal, qui était pratiquée au moyen de filets sur les côtes rocheuses de la Phénicie.

La matière colorante de ce coquillage, contenue dans une glande spéciale, doit avoir été moins brillante que solide. Elle était bleue, comme nous allons le voir tout à l'heure.

II. — *Buccinum murex* (χήρυξ) le petit buccin, sans doute le *murex bsandaris*. Le suc de cet animal produisait des couleurs d'un rouge brillant, mais peu solide. Pour teindre avec ces coquillages, les Phéniciens, après les avoir tués, les jetaient, coupés en morceaux et salés, dans une chaudière d'eau bouillante. Le suc de l'animal se séparait sous l'influence déshydratante du sel, à l'état de couleur bleue, jaune ou rouge. On retirait alors les morceaux de chair raccornis et on trempait les tissus de laine dans le bain chaud et clarifié. La couleur ne se développait qu'au soleil, c'est-à-dire à l'air par oxydation. Pline rapporte que cet extrait était de couleur verte.

C'est évidemment d'une cuve qu'il est question ici. La matière colorante des animaux, un corps réductible, est contenue vraisemblement dans le suc de ceux-ci à l'état colorable (4). Celle-ci se précipite très rapidement de sa dissolution et se sépare des matières albumineuses, quand on la chauffe avec du sel et forme alors une *cuve*

(1) W. A. Schmidt. *Forsehungen auf dem Gebiete des Alterthums.*
(2) W. v. Miller. *Alte u. neue Farbstoffe. Augsburg. Allgem. Zeitung*, 1885.
(3) Ιωνια (*Violarium*), publié par Villoison, *Anecdota græca*, Venise, 1781.
(4) Ehrlich. *Das Sauerstoffbedürfniss des Organismus*, Berlin, 1885.

que l'on peut employer immédiatement. Ceci n'est probablement vrai que du suc de la purpura. La matière colorante du buccin doit être contenue telle quelle dans le coquillage; ceci n'étonnera aucun de ceux qui ont pu observer l'incomparable richesse de la Méditerranée en algues colorées en rouge intense, qui servent de nourriture à ces animaux.

Cette explication de la teinture en pourpre semble confirmée par ce fait que A. et G. de Negri ont extrait de l'indigo en substance du suc de coquillages recueillis sur les côtes d'Italie (1), tandis que Bizio (2), en examinant la matière colorante du vêtement pourpre de saint Ambroise trouva celle-ci identique en tous points avec l'indigo. (Il ne peut d'ailleurs exister aucun doute sur la coloration de ces tissus, car il était de règle que les vêtements sacerdotaux de cette époque fussent teints en pourpre). La matière colorante fugace du buccin avait disparu de ces tissus dans le cours des siècles.

La pourpre des anciens semble donc n'avoir été autre chose qu'un bleu de cuve nuancé par des matières colorantes rouges, ce qui donne l'explication de sa solidité. Alexandre le Grand trouva à Suze des vêtements de pourpre d'Hermione, qui s'étaient conservés en bon état pendant 200 ans. Servius Tullius possédait une robe prétexte qui avait 560 ans de date. Si l'on réfléchit que ces habits de cérémonie étaient conservés à l'abri de la lumière, cette durée n'a rien d'étonnant, car nous possédons des gobelins dont les tons indigos sont encore dans un état de conservation supportable après 350 ans (3).

Le fait que le suc de la *purpura* sans addition de buccin ne teint pas en rouge, mais bien en bleu, semble ressortir également des considérations suivantes:

Pline dit explicitement que les Gaulois obtenaient au moyen de la fleur de jacinthe une couleur semblable à la pourpre hisginienne, mais ne possédant pas la même solidité.

Par pourpre hisginienne, on entendait une pourpre de Tyr ou de Tarente, qui était remontée avec des graines écarlates (coccus) (4). La pourpre pure devait donc recevoir un remontage au moyen d'une matière colorante rouge de façon à arriver pour l'œil au ton violet de la mauve ou de la julienne, manifestement désignée sous le nom de jacinthe.

Il n'est dit nulle part que la pourpre ait été nuancée par une matière colorante bleue, tandis que l'on trouve toutes les matières colorantes rouge de l'antiquité comme ayant servi à nuancer la pourpre. On distinguait:

La pourpre de Tyr;
— des Gètes;
— des Lacédémoniens;
— de Tarente,

que l'on nuançait exclusivement avec le buccin.

Ces couleurs étaient teintés en tons très foncés par des passages répétés dans la cuve de pourpre et portaient pour cela le nom de *dibaphe* (deux fois teintes).

Sous les noms de *color Améthystinus*, *Janthinus*, *Fuccinus*, on désignait des pourpres moins foncées, tandis que sous le nom de *color conchylius* on entendait une nuance pourpre claire, fabriquée exclusivement avec du murrex sans addition de buccin. Cette nuance s'appelait aussi *color cœruleus*, autre preuve qu'elle était bleue et non pas rouge.

Souvent avant de passer l'étoffe dans la cuve de pourpre on lui faisait subir une première teinture à l'orcanette (5); ce procédé prouve une fois de plus l'intention de

(1) A. et G. de Negri, *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, 9, 84.
(2) Bizio. *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, 6, 142.
(3) Gobelins, d'après des cartons de Raphaël dans l'ancien musée de Berlin.
(4) Pline. *Hist. nat.*, 9, 41.
(5) *Ibid.*, 22, 17.

donner au bleu de la pourpre, un ton rougeâtre. La cuisson préalable de la laine avec du lichen (1) (rouge?) devait atteindre le même but. Un tissu teint d'abord en rouge, puis passé par la cuve d'indigo et remonté finalement avec du buccin rouge (2), devait en effet avoir une nuance assez semblable à celle du sang caillé, ainsi qu'on le dit de la pourpre de Tyr (mais non pas de celle de Tarente, obtenue simplement par des coquillages pourpres).

Suivant les recherches de Schmidt et les ingénieuses explications de W. de Miller, on concentrait aussi le suc des coquillages et on le vendait à l'état sec.

Il n'est cependant pas bien démontré que, comme l'admet de Miller, il ait suffi de dissoudre ce résidu solide dans l'eau chaude pour obtenir un bain de teinture pourpre. Car tandis que ce fait n'est exprimé nulle part en toutes lettres, il est expressément question en revanche, au moins dans un passage, de l'addition d'un réducteur, le miel, au bain de teinture, et cela dans Plutarque, qui donne ce procédé comme la cause fondamentale de l'excellence des étoffes pourpres de Perse rapportées par Alexandre. L'alcalinité du bain de pourpre et par suite sa propriété de se réduire par le miel semble ressortir avec quelque vraisemblance de ce fait, que l'on y mettait de l'urine (certainement putréfiée), qui ne devait être employée qu'en raison de sa teneur en ammoniaque.

On a souvent prétendu, en se basant sur des considérations philologiques, que la pourpre antique n'était pas rouge, mais violette. L'hypothèse que nous venons de mettre en lumière, que la pourpre ne serait que du bleu indigo nuancé par une matière colorante rouge, répondrait entièrement à cette opinion. Les anciens ne savaient pas produire par la teinture un véritable rouge, un écarlate, tel que nous l'entendons aujourd'hui ; aussi étaient-ils disposés à surestimer les nuances rouges, et à considérer comme rouge, ce que nous appellerions rouge bleuâtre ou violet.

La laine teinte en poupre atteignait des prix très élevés, qui étaient sans doute déterminés par la difficulté du procédé de teinture. Du temps de l'empire, ces prix haussèrent artificiellement, grâce aux efforts des empereurs pour monopoliser cette branche d'industrie.

Au début la laine seule était teinte en pourpre; plus tard, ce fut le tour de la soie de Chine, lorsqu'elle fut plus répandue chez les Romains. Du temps de l'empereur Dioclétien, 301 après J.-C. (3), la livre de soie pourpre (μεταξαβλαπη), coûtait 15,000 deniers, entre 5 et 6,000 francs, et la livre de laine pourpre tyrienne 1,000 deniers, environ 400 francs.

Les vêtements de bombycia, fabriqués avec de la soie sauvage non dévidée et filée, de Cos et d'Assyrie, étaient aussi fréquemment teints en pourpre. Comme il était indispensable d'utiliser les coquillages, immédiatement après la pêche, les teintureries de pourpre se trouvaient toutes sur le littoral. Nous trouvons de ces manufactures à Tyr, à Cos, en Crète, à Cissa, à Tarente, à Syracuse, à Alexandrie, en un mot sur tout le littoral de la Méditerranée. Il semble pourtant que des teintureries de pourpre aient été établies dans l'intérieur des terres (à This, en Egypte, et à Thyatire, en Lydie); elles étaient sans doute alimentées par les produits desséchés dont nous avons déjà parlé.

Dans les temps anciens, la pourpre, en partie à cause de son prix élevé, était exclusivement réservée aux souverains, aux dignitaires les plus élevés et aux prêtres. Les rois de Perse en particulier faisaient un grand luxe de vêtements de pourpre. A la suite des campagnes d'Alexandre le Grand, une grande quantité de vêtements de pourpre asiatique furent importés en Europe et entrèrent dans la consommation générale.

Les Romains ne portèrent au début que des vêtements simplement ornés de raies

---

(1) *Ibid.*, 26, 10.
(2) *Ibid.*, 9, 38.
(3) Becker et Marquart. *Handbuch der römischen Alterthümer.*

pourpres, mais plus tard le luxe de la pourpre augmenta beaucoup, pour arriver à son apogée du temps de César.

Sous les empereurs, la pourpre devint un attribut régalien et les édits répétés de Néron et de ses successeurs interdisaient le port de la pourpre sous les peines les plus sévères. Heliogabale (1), ce fou couronné, porta le premier un vêtement de soie pure et sans mélange teinte en pourpre. Si grand que l'emploi de la pourpre ait été à la cour impériale, quelques efforts que l'on ait faits pour entretenir le travail dans les manufactures de l'Etat, le commerce de la pourpre semble avoir diminué par suite du monopole régalien. Au XII[e] siècle la teinture en pourpre s'éteignit pour ne plus reparaître.

Le carmin, produit à l'aide de graines de kermès, remplaça la pourpre. Ces graines n'étaient plus exclusivement tirées de la Lusitanie; dans l'Afrique septentrionale, les pays du Caucase et la Perse on les récoltait assidûment. Les anciens considéraient le kermès comme un fruit, et cette croyance s'est perpétué jusque bien avant dans le moyen âge.

Nous manquons de renseignements précis sur la manière dont le kermès (le coccus des Romains) était utilisé. Mais nous ne nous écarterons sûrement pas beaucoup de la vérité en affirmant que les procédés de teinture au kermès, usités au moyen âge, n'étaient que des modifications des recettes de l'antiquité.

Toutefois il n'est pas admissible que les nuances produites par le kermès aient été identiques ou même simplement semblables à celle de la pourpre. Le kermès fournissait un ton rouge, semblable à la fuchsine, la pourpre était d'un violet bleu foncé. Déjà du temps des teintures de pourpre on portait le rouge de kermès à côté de la pourpre. C'est ainsi que les vêtements des prêtres dans le temple de Jérusalem étaient faits avec des tissus rayés de pourpre et de kermès; il faut donc que ces deux couleurs aient été assez différentes pour trancher entre elles. Le remplacement de la pourpre par le kermès doit être considéré comme un effet de la mode. Tandis que les anciens aimaient le violet foncé, le goût absolument différent de Bysance se porta sur le rouge.

L'introduction de la séricículture en Europe et le moyen âge, jusqu'à la découverte de l'Amérique.

Vers le milieu du VI[e] siècle de notre ère, sous le règne de Justinien, les suites désastreuses de la politique financière de l'empire byzantin se firent sentir. Les filatures de soie et les teintureries de pourpre étaient toutes devenues propriétés de l'Etat; à ce moment des particuliers auraient pu devenir acquéreurs des manufactures impériales, mais l'usage et par suite la vente des vêtements précieux avaient à peu près disparu à cause des défenses séculaires, relatives à l'emploi des vêtements de pourpre. Tyr, jadis une des villes où l'industrie textile s'était développée avec le plus de succès, avait succombé. Les ouvriers mouraient de faim ou émigraient vers la Perse, où le tissage et la teinture pouvaient se développer puissamment, n'étant entravés par aucun édit restrictif. Le commerce avec la Chine était en partie entre les mains des Perses, en partie entre celles des Ethiopiens, qui avaient complètement monopolisé la route maritime par Adulis et Ceylan, en sorte que l'industrie agonisante avait encore à lutter avec la difficulté de se procurer les matières premières (2).

L'industrie textile était donc en Occident dans une triste situation, que Justinien cherchait à ameliorer par tous les moyens possibles, lorsque deux Persans qui avaient visité toute l'Asie orientale, se faisant passer pour des moines, sollicitèrent une audience de l'empereur et lui procurèrent les premiers renseignements authentiques sur la culture et la récolte de la soie.

---

(1) Pariset. *Hist. de la soie.*
(2) Pariset. *Histoire de la soie.*

Ils décrivirent l'éclosion des œufs devenant des chenilles, se transformant en cocons pour se changer en papillons et les papillons fournissant de nouveau des œufs, qui à leur tour produisaient des chenilles. Ils proposèrent à l'empereur d'importer des œufs de vers à soie en Europe et d'y introduire la sériciculture.

L'empereur accepta cette proposition avec enthousiasme et congédia les moines avec les plus belles promesses. L'année suivante (552), ces intrépides aventuriers apportèrent dans des bambous creux une grande quantités d'œufs de vers à soie, et en entreprirent aussitôt l'élève. La contrée qui avait fourni ces œufs aux moines n'est pas exactement connue. L'écrivain Procope admet que c'est Serindia.

On a voulu reconnaître sous ce nom la ville de Sir-Hind, dans le nord de l'Inde; il est cependant plus probable que les moines réalisèrent leur projet aventureux dans le Khotan. Ce pays s'était procuré par ruse au VI[e] siècle de notre ère (1) le secret de la sériciculture et l'avait amenée à un très grand développement. Le succès de ces essais dans le palais de Justinien fut complet. Déjà en l'an 563, Justinien pouvait montrer de la soie de sa propre fabrication à Maniakt, l'ambassadeur du Khan turc Dizabul, qui était venu à Byzance pour signer un traité de commerce relatif à la soie de Chine; il en obtenait l'assurance que ce produit était absolument semblable à celui de Chine.

A partir de ce moment, la sériciculture devint de plus en plus florissante en Europe. Il est vrai que, dans les premiers temps, les tissages européens étaient toujours encore obligés de tirer la matière première de Chine, en payant des droits de transit très élevés à la Perse. Mais lorsque les magnaneries des empereurs eurent été transférées de Byzance dans l'île de Cos, elles acquirent une grande importance sous la direction de leurs fondateurs, les deux moines persans.

Favorisés par la facilité avec laquelle ils se procuraient la matière première, les tissages de Byzance prirent un essor nouveau et inattendu et la teinture en pourpre aussi eut un regain de jeunesse. La conquête de la Perse par les Arabes et la décadence de l'industrie textile qui en fut une des conséquences, furent favorables à la fabrication byzantine.

C'est ainsi que nous voyons la soie de Chine être de plus en plus délaissée, pour disparaître complètement au XI[e] siècle.

De Constantinople, l'industrie de la soie se répandit en Syrie et en Grèce où elle était très florissante au XI[e] siècle (2).

Les Arabes, qui marchaient à cette époque toujours en avant, prirent de l'intérêt pour la soie, en favorisèrent la fabrication et l'importèrent dans les pays conquis, notamment en Espagne; ce pays exportait déjà la soie au X[e] siècle (3). Les Juifs aussi, entre les mains desquels se trouvait en grande partie la fabrication de la soie byzantine, contribuèrent à la répandre, et il est probable que c'est par eux qu'elle parvint en Sicile et en Italie bien avant Roger II, l'un des plus ardents promoteurs de la sériciculture en Sicile, au milieu du XII[e] siècle.

Les meilleures relations existaient entre Venise et l'empire de Byzance, et Alexis Comnène donna une activité considérable à ces rapports, en débarrassant de toute entrave douanière le commerce entre ces deux pays. Les Vénitiens purent dès lors s'intéresser aux entreprises industrielles de l'empire grec, et c'est de cette époque, et non des croisades, comme on l'admet généralement, que date l'introduction à Venise

---

(1) Vers cette époque, une princesse chinoise épousa un roi de Khotan; celui-ci démontra à sa fiancée qu'il ne pourrait lui procurer des vêtements de soie, que si elle le mettait à même d'introduire la sériciculture dans son pays. La princesse fut amenée ainsi à cacher des œufs de vers à soie dans sa coiffure et à les faire entrer clandestinement à Khotan. L'exportation des vers à soie était punie de mort en Chine (Abe Rémusat, *Hist. de la ville de Khotan*, p. 34, etc., 55.

(2) Pariset. *Histoire de la soie*.

(3) Ces observations, ainsi que celles qui suivent, sont tirées de l'ouvrage de Jean-Nicolas Bischoff: *Versuch einer Geschichte der Farbekunst*, Stendal, 1780. Cet ouvrage contient, à côté de bien des détails surannés, des remarques intéressantes.

de l'industrie des tissus et de celle de la teinture, ainsi que de la fabrication des drogues servant à l'usage de cette dernière.

Après la chute complète de l'empire d'Occident, Venise devint une nouvelle métropole de l'industrie textile, qui de là se répandit dans toute l'Europe occidentale.

Le plus ancien document dans lequel il soit question du commerce des matières colorantes orientales à Venise est un traité de commerce entre les villes de Venise et de Ferrare de l'année 1194, dans lequel il est question des droits que prélevait Ferrare sur le bois du Brésil et l'indigo importés par Venise. Dans des documents datant de 1198 et 1306, le bois du Brésil (Braxilis) est également mentionné. Ce bois, qui donna plus tard son nom à une partie du nouveau continent, est d'origine hindoue et identique à une variété de bois rouge connue sous le nom de bois de sapan.

En 1300 environ, un commerçant florentin, Rucellaï, découvrit les propriétés tinctoriales qui se développent dans certains lichens, lorsqu'on les soumet à l'action de l'urine putréfiée. Il garda sa découverte secrète et fonda le commerce de l'orseille qui devint, pour la ville de Florence, une source importante de richesse et resta exclusivement dans la famille Rucellaï.

En l'an 1429, la ville de Venise publia une charte des teinturiers, qui fut renouvelée en 1510 et qui démontre que déjà à cette époque la teinture était un métier régulièrement organisé dans cette ville.

Vers cette époque, un fonctionnaire de l'Arsenal, Giovanni Ventura Rosetti, se passionna à tel point pour la teinture que, consacrant toute sa fortune à ce but, il voyagea pendant seize ans à travers toute l'Italie et le Levant, rassemblant toutes les recettes de teinture qu'il put se procurer. Il les réunit dans un livre qu'il publia en 1548 sous le pseudonyme de Plictho.

Cet ouvrage (1) est, malgré son absence de système, d'un grand intérêt historique, car il nous met à même de nous faire une opinion sur l'état de la teinture en Europe, immédiatement avant la métamorphose que lui fit subir la découverte des matières colorantes d'Amérique.

Le plus grand nombre des recettes est relatif à la teinture de la laine; celle-ci passait toujours par un bain d'alun avant la teinture et on attachait la plus grande importance à cette opération, car on lui atribuait la solidité des couleurs. Voici les matières colorantes au moyen desquelles on obtenait les couleurs suivantes :

Le noir avec la noix de galles ou le sumac et le fer. L'une de ces recettes surtout recommande un procédé bizarre pour fixer le fer sur la fibre. De la limaille de fer et de l'écorce d'arbre sont plongées dans l'eau, réduites en bouillie, puis étendues sur le tissu qui reste ensuite enroulé pendant 24 jours. Quand la rouille a pénétré le tissu, on le teint au moyen d'une décoction de noix de galles.

Tous les bains de teinture sont relativement très concentrés, en sorte que nous ne pourrions concevoir comment la teinture a pu se faire d'une manière égale, si nous ne trouvions dans l'addition de gomme arabique, recommandée pour presque tous les bains de teinture, un moyen d'empêcher les matières colorantes de tirer trop rapidement.

Les rouges s'obtiennent généralement avec des graines de kermès, souvent aussi avec du bois rouge et de l'alun; pour la préparation de ces bains, le vin blanc est recommandé. Il est évident qu'il est question ici de l'acide tartrique contenu dans le vin et dont l'influence bienfaisante était déjà reconnue alors.

Nous trouvons aussi dans une recette un mélange de tartre et d'eau-forte comme addition au bain d'écarlate. On conseille fréquemment de faire bouillir avec de l'eau de son pour aviver la couleur rouge.

---

(1) Plictho dell arte dei Tentori che insegna tenger pannuitete bombasi e sede si per larthe maggiori come per la commune. Vinegia, 1548, in-4°. — L'ouvrage français : Suite du teinturier parfait ou l'art de teindre, etc., traduit de l'italien, Paris, 1716, in-8°, est une traduction de Plictho et a servi à la rédaction de l'esquisse suivante, l'auteur n'ayant pu disposer de l'original italien.

Toutes les variétés de gris et de brun étaient obtenues au moyen de mélanges compliqués de limaille de fer, de vinaigre, d'alun, de fustel, d'écorce de grenade, de bois du Brésil et de gaude; des feuilles de noyer avec de l'eau de chaux servaient au même but.

Un procédé singulier pour teindre en gris et en noir consiste à imprégner le tissu de laine d'une fine bouillie de chaux caustique et de litharge. La teinture est évidemment obtenue ici par la formation de sulfure de plomb au détriment des éléments de la laine.

Pour obtenir l'orangé, on imbibait les tissus (aussi bien la laine que le lin) d'une dissolution de fer rouillé et de fort vinaigre, et on les séchait au soleil. Le cas échéant, les teintures étaient remontées par des couleurs au bois.

Le vert-de-gris servait généralement pour la teinture en vert, on le faisait dissoudre par différents moyens, et par exposition à l'air, il se précipitait sur la fibre à l'état de sel basique.

Un bleu (sans doute le violet), s'obtenait par l'orseille.

Les débuts des cuves d'indigo sont à noter dans ce recueil. L'indigo, toujours à l'état de poudre très fine, était réduit par divers procédés. Un recette recommande l'emploi de l'eau de son, qui devait agir d'une façon réductrice par sa décomposition: une autre, le son et les roses à une température moyenne. La plus remarquable de ces recettes est celle qui prescrit un bain de bleu composé d'indigo, d'alun, de miel et de cendres de chêne; nous voici donc en présence d'une véritable cuve dans laquelle l'indigo était réduit et rendu soluble par une dissolution alcaline de dextrose.

Les recettes de Plictho furent reproduites par tous les ouvrages, et nous les retrouvons presque sous la même forme pendant des siècles dans la plupart des collections de recettes industrielles (1).

Si maintenant nous examinons les débuts et le développement successif de l'industrie textile de ce côté-ci des Alpes, nous trouvons que dès les temps les plus reculés on cultivait et teignait le lin.

Déjà dans les habitations lacustres, on trouve des étoffes de lin d'une finesse remarquable.

Pline (2) assure que les Gaulois savaient obtenir des couleurs brillantes, mais peu solides, au moyen de diverses plantes. Les propriétés tinctoriales du vouède étaient connues de ces peuples. Ils montaient avec celui-ci des cuves au moyen desquelles les guerriers bretons et les femmes gauloises se peignaient le corps (3).

L'art de la teinture s'est, sans doute, développé avec la civilisation, pourtant on ne teignait d'abord qu'avec des produits indigènes.

Les campagnes de Frédéric Barberousse en Italie, les croisades et enfin les relations commerciales de la ligne rhénane et hanséatique importèrent lentement et graduellement en France et en Allemagne les procédés de teinture et les matières colorantes usitées en Italie. Les teinturiers indigènes s'opposèrent naturellement à ces innovations et se constituèrent en corporation; celle-ci, connue sous le nom de corporation des teinturiers en noir ou teinturiers de petit teint, vivait en lutte continuelle avec celle des teinturiers en vouède ou teinturiers en grand teint ou en drap.

Peu à peu, les teinturiers en noir conservèrent la teinture des tissus ordinaires, notamment de la toile de lin, tandis que les teinturiers en vouède eurent seuls le droit de travailler les étoffes fines, principalement le drap. Plus tard, une troisième classe s'ajoute encore aux deux premières, celle des teinturiers en soie qui appelaient souvent les teinturiers en vouède, teinturiers rhénans (4).

---

(1) Une des plus répandues était celle d'Alexis de Piémont, qui fut traduite dans toutes les langues. La traduction allemande porte le titre : « Kunstbuch des wohlerfehrenen Herrn Alexij Petemonti, von allerlei nützlichen und bewerten Secreten oder Künsten. » Baul., 1571.

(2) Pline. *Hist. nat.*, 22, 2.

(3) Cæsar de bello gallico, 5. — Pomponius Mela, 3, 6. — Pline, *Hist. nat.*, 19, 3; 21, 26.

(4) W. H. v. Kurrer. *Geschichte der Zeugdruckerei.* Nurnberg, 1844.

En l'an 1514, donc avant l'ouvrage de Plictho, parut un petit livre qui rend compte de l'état de la teinture en Allemagne et qui contient une collection des procédés de teinture usités alors (1). L'auteur ne connaît d'autres produits étrangers que le bois du Brésil (presilgen) employé pour le rouge. L'écorce du pommier et du noyer, les myrtilles, les yèbles, le vert-de-gris et le safran sauvage, sont les ingrédients de teinture aussi simples que faciles à trouver. Une addition de levure remplace le vin blanc des Italiens.

L'auteur de l'ouvrage en question connaît aussi peu l'action de la gomme arabique pour égaliser les couleurs que l'indigo et sa préparation en cuve. Il ne mentionne pas non plus la teinture en bleu avec le vouède, quoiqu'elle ait été usitée en Allemagne; ce procédé était le monopole et peut-être le secret des teinturiers rhénans.

En France et en Flandre, les choses en étaient au même point qu'en Allemagne. Partout, on distinguait les teinturiers indigènes en petit teint et ceux qui connaissaient les procédés italiens et s'appelaient teinturiers en bon teint. La science des uns et des autres était peu de chose, ils menaient une existence contemplative, jusqu'au moment où la découverte de l'Amérique et le nouvel essor du commerce transatlantique apportèrent une nouvelle vie dans l'industrie textile par l'introduction de nouveaux procédés de teinture.

L'industrie textile depuis la découverte de l'Amérique jusqu'à l'introduction des matières colorantes artificielles.

Si, lors de la découverte de l'Amérique, l'Europe ne tira pas immédiatement parti des immenses richesses de ce continent, ce temps de découvertes géographiques donna cependant une si vive impulsion à la teinture, qu'on peut à juste titre y voir aussi pour l'industrie textile le point de départ d'une vie nouvelle.

En l'an 1344, on retrouva la route des îles Canaries et en 1402 on y constata la présence d'un lichen colorant (*Roccella tinctoria*) (2), qui était incomparablement plus riche en matières colorantes que le lichen de l'Asie-Mineure (*Lecanora*); cette trouvaille ruina le monopole de l'orseille chez les Florentins et donna un nouvel essor à l'emploi de cette matière. Les deux grandes innovations qui devaient ouvrir des voies imprévues au commerce de l'Europe eurent lieu vers la fin du même siècle: en 1492, la découverte de l'Amérique par Christophe Colomb, et en 1498 celle de la nouvelle route des Indes orientales par Vasco de Gama.

Les conquérants de l'Amérique trouvèrent le Nouveau-Monde habité par des peuples qui avaient atteint un haut degré de culture; le peu que nous savons sur leur compte nous permet de croire à une industrie textile très développée; en effet, les Astèques savaient fabriquer de si belles étoffes que même un barbare comme Fernand Cortez en fut frappé. Parmi les présents qu'il envoya à Charles-Quint se trouvaient plusieurs vêtements, des manteaux, des tapis, etc., qui, dit-on, étaient fabriqués avec du coton et se distinguaient par la beauté de leurs couleurs, obtenues au moyen de l'indigo et de la cochenille (3).

Nous ne savons pas ce que sont devenus ces vêtements. Il ne nous reste aucun vestige de l'industrie textile des Incas, au moment de la conquête du Pérou par Pizarre; cependant une découverte récente et inattendue nous apprend que, même ce peuple,

---

(1) Von Farben. *Von mancherlei farben auff garn, leinwandt, holtz, beyn, leder*, etc. Strasbourg, 1514, avec des gravures sur bois. — La 2e édition y parut avec le titre « Mangmeisterei, » sans indication de l'année. Les deux éditions de cet ouvrage extrêmement rare se trouvent à la Bibliothèque royale de Berlin.

(2) Kielmeyer. Le développement de la Teinture, du Blanchiment, de l'Impression. *Journal pol. de Dingler*, 234, 63.

(3) Kurrer. *Histoire de l'impression des tissus*, p. 4.

beaucoup moins civilisé cependant que les Astèques, possédait une industrie textile supérieure au point de vue mécanique à celle de l'Europe à la même époque et qui ne lui cédait en rien sous le rapport chimique.

Depuis longtemps on savait que les Incas, comme les Égyptiens, momifiaient les cadavres et les enterraient avec des vêtements et des ustensiles de ménage. Dans les dernières années, on entreprit des fouilles sur la plus importante nécropole du Pérou, celle d'Ancon; ces fouilles ont été dirigées par le médecin péruvien Macédo et les savants W. Reiss et A. Stübel, envoyés par le gouvernement allemand. Les nombreuses momies qui furent découvertes à cette occasion ont été examinées avec tout ce qui les accompagnait. Le résultat de ces études a été publié avec une perfection et un soin remarquables (1), tandis que les objets eux-mêmes étaient déposés au Musée royal ethnographique de Berlin; on y a joint le résultat des recherches de Macédo. Avec l'aide de ces matériaux, il est possible de se former une opinion nette de l'état de l'industrie textile dans l'ancien royaume des Incas.

Il ressort de ces fouilles que les Incas ne possédaient que deux fibres textiles, très parfaites d'ailleurs : le coton et la laine de l'alpaca. Outre cela, ils employaient, comme les Astèques, les fibres de l'agave pour des cordages et des tissus. Le lin ou tout autre filament végétal leur était inconnu : argument puissant contre l'opinion que l'Europe et l'Asie auraient exercé une influence quelconque sur la civilisation du Nouveau-Monde.

Ils filaient et tissaient le coton et la laine de l'alpaca avec une si grande perfection que nous trouvons chez eux tous les modes de tissage usités. Ils fabriquaient d'une façon irréprochable, et souvent sur des longueurs étonnantes, des dentelles à jour et des tissus semblables au tulle, des croisés, des étoffes brochées, des passementeries compliquées. Mais, avant tout, ils entendaient et pratiquaient le tissage dans le genre des Gobelins, produisant des étoffes d'un dessin aussi original que riche et brillamment coloré. Parmi les étoffes ainsi découvertes, il y en a quelques-unes de dimensions particulièrement grandes qui ont dû servir de tapis; la plupart ont dû être utilisés pour des « Ponchos » un vêtement semblable à un sac qui, aujourd'hui encore, est usité dans l'Amérique méridionale, et, à en juger par la disposition des dessins, ils étaient fabriqués spécialement pour cet usage.

Ces dessins se composent presque toujours d'ornements dont les motifs, d'un style très puissant, reproduisent des figures d'hommes ou d'animaux. L'ordonnance des couleurs est si complètement harmonieuse et témoigne d'une compréhension artistique si fine que ce fait seul suffit pour prouver que le tissage et la teinture étaient probablement entre les mêmes mains. Le tisserand Inca était un artiste; assis à son métier à tisser, il dessinait avec le fil. Ici, comme pour les précieuses productions persanes, de petites irrégularités, des changements dans le motif, des inventions hardies prouvent que le tisserand ne copiait pas un modèle, mais qu'il travaillait d'inspiration.

Le tissage était, chez les Incas, une industrie régulièrement organisée, ce que prouvent des outils de tissage déposés près des momies, pour indiquer que le mort était tisserand (2). Nous ne savons rien de la forme du métier à tisser. Il serait intéressant de savoir si celui-ci était vertical, comme chez les peuples européens, ou horizontal, comme chez ceux de l'Asie. Au lieu de la navette, l'Inca (3) employait une baguette pointue de bois dur, autour de laquelle la laine était toujours soigneusement dévidée. La trame était guidée par des battants en bois (4) lourds et plats. La filature et le tissage étaient l'objet de beaucoup de soins et d'études; c'est ce dont témoignent les nombreux fuseaux que l'on a trouvés et qui, quoique recouverts à l'emploi par le fil, comptent cependant parmi les plus charmants produits de l'art du ciselage péruvien.

---

(1) W. Reiss et A. Stubel. *Le cimetière d'Ancon au Pérou. Contribution à l'étude de la culture et de l'industrie du royaume des Incas*, d'après les résultats de fouilles personnelles. Berlin, 1884, in-folio.

(2) Reiss et Stubel. *Loc. cit.*, tableau 23.

(3) *Ibid.*, tableau 85.

(4) *Ibid.*, tableau 23.

Nous pouvons aussi nous faire, grâce à ces découvertes tumulaires, une idée assez juste de l'état de la teinture chez les Incas. En examinant la longue série des tissus de ces peuples, on remarque que le tissage artistique du coton est généralement poussé aussi loin que celui de la laine. En revanche, les tissus de coton ne reçoivent que deux couleurs, le bleu et le brun, et le plus souvent ne sont pas teints du tout, tandis que la laine brille presque sans exception des plus belles couleurs et n'est que rarement ou même jamais employée en blanc. Souvent les vêtements les plus riches en couleurs sont formés d'un mélange de coton et de laine; dans ce cas, le coton reste blanc et est employé comme chaîne, et la laine teinte sert de trame.

Lorsque c'est la laine qui forme la chaîne, elle contribue à produire des effets de couleur. Il résulte de ces faits que les Incas ne savaient appliquer que les matières colorantes qui teignent la fibre sans préparation préalable. C'est le cas de presque toutes les matières colorantes à l'égard de la laine, tandis que le même résultat ne s'obtient, pour le coton, qu'avec une espèce de cachou qui fournit du brun, et avec l'indigo qui donne le bleu. Les Incas ne savaient sans doute pas employer les mordants (1), mais ils s'entendaient à préparer une cuve excellente avec la plante indigène de l'indigo; c'est ce que prouvent leurs belles nuances de bleu. Les tons rouges, obtenus vraisemblablement avec la cochenille (2), sont aujourd'hui encore remarquablement frais et éclatants. La nature du noir, aussi intense que solide, des tisserands Incas demeurera une question difficile à résoudre. Leurs tons jaunes, verts et orangés, d'une beauté et d'une fraîcheur parfaites, sont sans doute produits par des plantes indigènes. La teinture devait se faire dans un bain bouillant, généralement sur des écheveaux, parfois aussi sur des tissus terminés.

On a trouvé de nombreux échantillons témoignant d'essais d'impression. Outre le grand nombre d'images funéraires peintes sur coton (3), et qui ont sans doute été obtenues à l'aide de couleurs broyées, on a encore trouvé un poncho de coton blanc richement orné de peintures brunes (4). Si l'on considère que le poncho est un vêtement exposé à toutes les intempéries de l'air, on ne peut s'arrêter à l'idée de couleurs gouachées. Il faut donc admettre que la couleur brune, employée d'ordinaire pour le coton (une espèce de cachou), a été transportée sur le tissu à l'aide d'un pinceau, après avoir été convenablement épaissie.

Il semble extraordinaire de trouver ici, dans l'Extrême-Occident, un genre d'impression réserve (5) très usité au Japon et en Inde. La matière première, une étoffe de laine légère et semblable à de la gaze (correspondant au crêpe de soie japonais), est tissée en blanc. Le dessin est produit par de petits nœuds qui serrent l'étoffe de place en place, après quoi le tout est passé à la teinture. Les parties nouées restent incolores et l'on obtient ainsi un dessin blanc et quelque peu fondu, sur fond brun.

Le tableau que nous venons de tracer de l'état de l'industrie textile dans le royaume des Incas prouve suffisamment combien les connaissances de ce peuple étaient développées dans cette spécialité, et il est hors de doute que les Astèques en savaient tout autant, sinon davantage.

Les méprisables conquérants de ces royaumes civilisés étaient trop incultes pour

---

(1) Selon les gracieuses communications du docteur Stubel, on a trouvé des tissus de coton multicolores isolés dans les tombes d'Ancon. Comme on a inhumé pendant des siècles dans ce cimetière, il est possible que ces étoffes de coton multicolores aient été prises dans des tombes récentes. Quoi qu'il en soit, elles prouvent qu'avant la découverte de l'Amérique, les Incas s'occupaient de la teinture du coton. De nouvelles fouilles élucideront peut-être cette question.

(2) D'après le rapport du consul Barker, à Buenos-Ayres, la cochenille se trouve, à l'état sauvage, en grande quantité dans l'intérieur des États de La Plata; les indigènes l'y utilisent pour la teinture en rouge. Il est donc à supposer qu'au Pérou il en est également ainsi, puisque son climat plus septentrional convient au cactus, sur lequel vit la cochenille.

(3) Reiss et Stubel. *Loc. cit.*, tableau 33, 330.

(4) *Ibid.*, tableau 39.

(5) *Ibid.*, tableau 40, fig. 3.

apprécier l'habileté de leurs victimes, mais la cupidité devait leur faire comprendre que les produits, qui avaient permis aux Incas et aux Astèques de réaliser de si admirables colorations, ne pouvaient manquer d'etre appréciés sur les marchés européens. C'est ainsi que les matières tinctoriales de l'Amérique passèrent rapidement aux mains des Européens. L'Espagne, qui sut, à cette époque, accaparer le commerce si longtemps monopolisé par les Italiens, ne tarda pas à devenir l'entrepôt des couleurs, et spécialement des cochenilles du monde entier. Les différents bois de teinture eurent bientôt le sort de la cochenille.

D'autre part, la nouvelle route dans les Indes orientales, exploitée par l'habileté de la marine portugaise, mit les drogues de ces contrées à la disposition de la teinture, et cette industrie, jadis si pauvrement dotée, se vit ainsi soudain inondée de matières colorantes d'un éclat et d'une richesse inattendus.

D'ailleurs, la production des matières colorantes avait fait dans l'intervalle de notables progrès en Europe. Le vouède était régulièrement cultivé en France, dans la Normandie, la Provence et le Languedoc, et, en Allemagne, dans la Silésie, la Marche de Brandebourg et la Thuringe. Cette industrie était d'un si beau rapport que les planteurs de vouède parvinrent au comble de la fortune et des honneurs. Ce fut un cultivateur de vouède français qui, en 1526, fournit caution pour François Ier (1), prisonnier en Espagne, et les villes de la Thuringe faisant le trafic du vouède étaient devenues assez puissantes pour entreprendre à leurs propres frais une campagne contre des seigneurs qui leur cherchaient querelle. Les châteaux de ceux-ci furent détruits et sur l'emplacement qu'ils occupaient on planta du vouède en souvenir de ces faits mémorables (2).

La culture de la garance, originaire du Levant, se développa d'une façon analogue en Silésie depuis 1507, et en Hollande depuis le milieu du XVIe siècle. Les nouvelles matières tinctoriales, importées des tropiques, eurent à lutter contre ces produits indigènes. Les nombreux édits princiers relatifs aux matières colorantes de toute nature, sont un témoignage éloquent de la violence et de l'acharnement de cette lutte. C'est ainsi qu'en Angleterre la reine Élisabeth limita l'emploi de l'indigo et interdit complètement celui du bois de campêche; cette défense fut réitérée sans interruption jusqu'au moment où elle fut définitivement abrogée par Charles II en 1673.

Des prohibitions analogues furent faites en France, en 1609, et en Allemagne, à la diète de Ratisbonne; l'emploi de l'indigo fut interdit sous peine de mort; cette défense fut renouvelée en Saxe en 1560 et 1566 avec plus de rigueur encore. Ces édits, résultat de la coalition des corporations de teinturiers et de l'influence de l'aristocratie du vouède, ralentirent singulièrement le développement de la teinture en bleu indigo. Ces règlements prohibitifs (dont l'un désigne l'indigo comme une couleur dangereuse, dévorante, diabolique et corrosive) sont intéressants comme preuve de la lutte entre deux produits de même usage, dont l'un, plus nouveau, s'appuie sur une plus grande richesse en matières utilisables, et l'autre simplement sur la tradition. Le dernier est fatalement destiné à succomber.

Il n'est pas impossible que l'indigo ait été employé, dans le principe, suivant le système hindou, c'est-à-dire par la cuve à l'orpiment (3), bien que, dès le milieu du quinzième siècle, il y ait eu des essais par d'autres procédés, ainsi que nous avons pu le voir lorsqu'il a été question des recettes de Plictho. Mais bientôt on eut l'idée d'utiliser la richesse tinctoriale de l'indigo en la développant par la fermentation de la cuve de vouède. C'est ainsi que prit naissance la cuve de vouède chaude, si importante pour les teinturiers de laine.

Si nous revenons aux conséquences immédiates de la découverte de l'Amérique, nous trouvons qu'elle détermine avant tout le déplacement du commerce du monde, qui fut

(1) Kielmeyer. *Loc. cit.*, p. 67.
(2) Bischoff. *Histoire de la teinture.*
(3) Kielmeyer, 1, c. 67.

transporté d'Italie dans la péninsule Ibérique. Les Espagnols furent si complètement absorbés par ce nouvel état de choses, et la richesse qu'il leur apporta fut si considérable qu'ils laissèrent péricliter l'industrie de leur pays, que les Arabes avaient créée et développée avec tant de soins. La production de la soie et de la laine, jadis si florissante chez eux, dépérissait, et ce sont les pays industriels du Nord qui fournirent aux besoins créés par le luxe et les richesses nouvellement acquises.

Sous l'influence de la suprématie commerciale des Espagnols, les Hollandais fondent une industrie puissante. La teinture des draps de Flandre, fabriqués avec des laines anglaises, atteint bientôt un tel degré de perfection que nous voyons vers cette époque la Hollande en possession du monopole de cette fabrication. C'est ainsi que la Hollande devient, à ce moment, la patrie des découvertes les plus importantes pour la chimie des couleurs.

La cochenille mexicaine avait, il est vrai, trouvé un rival dans le kermès européen, comme l'indigo dans le vouède.

Mais les avantages de la cochenille étaient assez évidents pour qu'elle n'eût pas de peine à détrôner rapidement le kermès, d'autant plus que son emploi n'exigeait aucune modification des anciennes recettes. Le procédé de teinture au carmin de Plictho avec de l'acide tartrique, de l'alun et du son pouvait servir sans modification pour la cochenille; en sorte qu'au bout de peu de temps, le kermès disparut à tout jamais.

Dans le premier tiers du XVIe siècle, Cornélius Drebbel, un alchimiste hollandais, s'occupa de la cochenille. On raconte que, dans le cours de ses études, un verre rempli d'eau-forte, sans doute de l'eau régale, se brisa et que le contenu coula dans son bain de cochenille par-dessus la soudure d'étain d'une fenêtre. Il en résulta une superbe solution rouge, dont les propriétés colorantes furent analysées par le teinturier Peter Klœck, gendre de Drebbel. Il obtint ainsi le bel écarlate de cochenille, la première couleur écarlate qui ait jamais été produite par teinture. Klœck semble avoir fort mal gardé son secret, car peu d'années après, nous le trouvons entre les mains du Français Gilles Gobelin (1). Celui-ci créa à Paris une teinture qui prit le nom de Folies-Gobelins et, pendant de longues années, il appliqua cette nouvelle couleur que l'on nommait écarlate des Gobelins.

Beaucoup plus tard, en 1643, l'écarlate de cochenille parvint en Angleterre où il fut employé par un teinturier nommé Keppler, qui s'établit à Bow : de là le nom de Bow-Colour.

Déjà en 1472, Édouard IV avait créé une corporation des teinturiers (2); mais ce ne fut qu'au commencement du XVIIe siècle que, sous l'influence de teinturiers hollandais émigrés, la teinture prit cet essor qui porta plus tard cette industrie à une si remarquable hauteur en Angleterre.

Les procédés de teinture des Hollandais avaient également pénétré peu à peu en France; mais la teinturerie française était peu avancée encore et se montrait récalcitrante à toute innovation. Cependant bientôt Colbert, ministre de Louis XIV, qui paraît avoir porté un intérêt tout particulier à l'industrie textile, s'occupa de la teinture, comme il l'avait fait quelques années auparavant de la sériciculture, et réglementa cette industrie par voie légale. Le règlement rédigé par Colbert est un document très intéressant pour l'histoire de la teinture (3). Si exclusif qu'il nous paraisse aujourd'hui, il ne faut pas méconnaître qu'il était basé sur l'expérience de ce temps-là et marquait un réel progrès. D'un autre côté, ce règlement est de la plus grande importance parce qu'il indique brièvement ce que l'on savait à cette époque relativement aux matières colorantes et à leur emploi. Le but de cette loi était de garantir, dans une certaine mesure et sans essai préalable, à l'acheteur, la solidité des nuances, pour peu que l'étoffe teinte valût une semblable garantie. Il partage les tissus, relativement peu nombreux, qui

(1) *Hist. de l'Acad. royale des sciences de Berlin*, 1767, p. 67.
(2) Bischoff. *Geschichte der Färberei*, p. 80.
(3) Statuts des teinturiers donnés par le roy Louis XIV, le 13 août 1669.

étaient alors en usage, en deux catégories, ceux qui doivent être teints avec des couleurs solides et ceux pour lesquels on peut employer des matières colorantes de faux teint; et, afin d'écarter toute falsification, Colbert utilise la distinction qui existait depuis longtemps entre teinturiers en grand teint, en petit teint et en soie, il rend cette distinction légale ou obligatoire et détermine pour chacune des trois classes de la façon la plus minutieuse, non seulement les tissus que chacune est autorisée à teindre, mais encore les matières colorantes qu'elle doit employer; il va plus loin encore en énumérant les diverses nuances réservées à chacun, et en décrivant à grands traits les procédés qui seuls pouvaient servir à chaque catégorie.

Un semblable règlement paraît certainement être en contradiction avec l'idée que nous nous faisons actuellement de la liberté industrielle et du progrès. Mais rappelons-nous combien les méthodes employées alors pour examiner les étoffes teintes étaient imparfaites, combien devaient être souvent absurdes les essais faits par des ouvriers n'ayant pas la moindre connaissance chimique, enfin combien le teinturier devait être facilement tenté de vendre à des acheteurs ignorants, comme bons et solides, des tissus gâtés par de semblables essais, et nous comprendrons la nécessité d'un règlement de ce genre uniquement destiné à porter remède à une situation fâcheuse.

Ce remède était d'autant plus urgent que l'acheteur, qui payait à cette époque les tissus à des prix très élevés, comptait sur de longues années d'usage.

Le règlement en question reconnaissait un certain nombre de matières comme aptes à produire des couleurs solides et les réservait exclusivement aux teinturiers en bon teint.

Ainsi le pastel (une variété cultivée du vouède), le vouède, le sumac, la noix de galle, la garance, la gaude, la cochenille, le kermès, la terre merite (*curcuma*) considérée bien à tort comme une matière colorante solide, et l'indigo.

Les teinturiers en petit teint par contre ne devaient utiliser que les matières colorantes suivantes considérées comme peu solides :

Le bois de sapan, le bois du Brésil, le bois de Campêche, le fustet (importé d'Amérique depuis 1600), le tournesol, le rocou, l'orseille, le safran sauvage.

Quelque intéressant que puisse être le détail des divers procédés de teinture imposés aux différentes classes de teinturiers, nous ne nous y arrêterons pas. Nous mentionnerons seulement un progrès réalisé sur les siècles précédents; les verts aux sels de cuivre avaient disparu et étaient remplacés par des matières colorantes jaunes passées dans des cuves de bleu.

Colbert a-t-il reconnu la nécessité de faire faire par des personnes compétentes les recherches rendues impossibles aux teinturiers par ses règlements, ou bien le règlement de Colbert a-t-il attiré l'attention des savants sur ce sujet, toujours est-il que vers cette époque l'Académie française aussi bien que Royal society de Londres, alors les sociétés savantes les plus importantes de l'Europe, portèrent leurs recherches dans le domaine de l'industrie textile. Les savants d'Allemagne suivirent l'exemple donné, et c'est ainsi que pendant toute la durée du XVIII[e] siècle nous voyons partout apparaître des dissertations savantes sur des points relatifs à la teinture.

Des hommes comme du Fay, Réaumur, Hellot et Macquer en France, Lister et Horke en Angleterre, Pœrner, Justi et Beckmann en Allemagne, s'efforcèrent de donner à la teinture une base théorique.

Il est évident que les travaux scientifiques de cette époque portent la marque de la tendance générale du siècle dernier. Ils s'égarent souvent en spéculations abstraites et profondes, édifiées sur un ensemble d'observations d'une étonnante pauvreté.

Des élucubrations sur la nature physique des couleurs étaient alors de mode; mais ces savants qui, comme Hellot (1) écrivaient des ouvrages de plusieurs volumes avec des

---

(1) Hellot. Théorie chimique de la teinture des étoffes, *Mémoires de l'Acad. française*, 1740, 1747.

introductions pompeuses sur la pratique de la teinture, en arrivaient à reconnaître qu'il n'y avait rien à ajouter au règlement de Colbert et ne savaient rien du processus chimique des colorations.

Macquer (1) seul eut le mérite de reconnaître l'importance des mordants pour la teinture et de distinguer nettement les matières colorantes substantives et adjectives; cette distinction facilita les premières recherches sur l'impression des tissus.

Mais tous les ouvrages de chimie sont basés encore sur la théorie du Phlogistique, dont le non-sens ne se montre nulle part avec plus d'évidence que dans les tentatives toujours plus nombreuses faites pour appliquer la chimie aux arts et à l'industrie; les ouvrages de cette époque concernant la technologie des couleurs sont donc, à peu d'exceptions près, un remarquable exemple de l'absurdité dans laquelle tombe l'esprit humain quand il cherche à dénaturer les phénomènes de la vie ordinaire pour les faire entrer dans le moule d'une théorie abstraite (2).

La connaissance exacte des procédés chimiques de la teinture ne pouvait venir qu'après la création de la chimie moderne basée sur l'observation, la pesée et la mesure.

Il était réservé au XVIIe siècle d'apporter comme en bien d'autres choses aussi l'ordre et la clarté dans la technologie de l'industrie textile.

La pratique n'avait, en attendant, guère profité des travaux scientifiques de l'époque.

Elle en était restée, dans son ensemble, au point où l'avaient placée les statuts de Colbert, et il n'y a que peu de découvertes à signaler pendant le cours du XVIIIe siècle; parmi celles-ci, nous citerons : le blanchiment au chlore exécuté d'abord avec de l'eau de chlore, par Berthollet en 1785 (3), et entré dans la pratique grâce à la préparation du chlorure de chaux, par Tennant en 1798; l'introduction de la teinture en rouge turc importée de Grèce en France en 1747 et la publicité donnée par le gouvernement français en 1765 à ce procédé qui avait d'abord été gardé secret; se rattachant à cette innovation, le développement de la culture de la garance en Alsace, où elle avait été introduite dès 1729, et dans le sud de la France, où elle fut établie dans les environs d'Avignon par le gouvernement français.

Enfin déjà au commencement du XVIIIe siècle, l'alchimiste Diesbach de Berlin avait découvert par hasard le bleu de Berlin, et Macquer indiqua en 1749 un procédé pour produire cette belle matière colorante sur le tissu même au moyen de sulfate de fer et d'une dissolution de potasse calcinée avec du sang.

Pendant que la teinture ne faisait que des progrès presque insensibles, surgissait une nouvelle application industrielle des couleurs; d'abord petite et peu importante, elle prit bientôt un développement rapide et considérable : nous voulons parler de l'impression des tissus.

Il est nécessaire, pour se rendre compte de ses progrès, de retourner un peu en arrière.

Nous avons déjà parlé de l'impression chez les Égyptiens et chez certains peuples de l'Asie occidentale, ainsi que des produits primitifs de cet art chez les Incas.

L'impression européenne moderne ne s'est pas édifiée, comme la teinture, sur les vestiges de l'industrie antique; elle a été importée de l'Asie orientale en Europe à l'état d'industrie toute formée, pour y atteindre en peu de temps un développement dû à un concours d'événements particulièrement heureux.

L'impression est une teinture topique, réalisée sur certaines parties du tissu; dans ses débuts, c'était une peinture des tissus avec des solutions de matières colorantes qui

---

(1) Macquer. *Art de la teinture*, Paris, 1763.

(2) Citons ici, comme le plus remarquable exemple des ouvrages relatifs à la chimie des couleurs, le livre jadis assez apprécié : *Vollstandige Færbe, ü Blaichbuch* von J.-F. Galich, Ulm, 1779, 4 vol. in-8°.

(3) C.-L. et A.-B. Berthollet. *Éléments de l'art de la teinture*, Paris, an XIII (1804), vol. 1, p. 211, ff. « Du blanchiment par l'acide muriatique oxygéné. »

étaient rendues solides à l'eau par le séchage ou (comme chez les Chinois) par le vaporisage. Nous savons que les Chinois peignaient leurs tissus au moyen de certaines couleurs, et il est probable qu'ils commencèrent de bonne heure à imprimer. Mais la véritable patrie de l'impression sur tissus semble avoir été l'Inde. C'est là que se développa de très bonne heure l'impression des Bandhanas (Tie-and-dye-proress) qui est encore pratiquée aujourd'hui dans certaines parties de ce pays (dans la présidence de Bombay, Ulwar, etc.).

Ce procédé est à noter comme la transition la plus primitive de la teinture à l'impression. Il consiste à former sur le tissu, à l'aide de fil et d'aiguilles, des nœuds et des plis qui ne prennent pas la couleur lors du passage au mordant et à la teinture et qui restent blancs par conséquent. En répétant ce procédé plusieurs fois, on obtient des dessins multicolores d'une étonnante beauté. Ces « Bandhanas » obtenus ainsi étaient, non seulement au moyen âge, mais déjà dans l'antiquité, connus et très appréciés en Europe. A Rome, ils constituaient sous le nom de « sindones » tissus de Sind (Indes) un article de luxe très recherché.

Les planches d'impression en bois et en cuivre étaient d'ailleurs employées (1) depuis les temps les plus reculés aux Indes, où l'on s'en sert pour imprimer des tissus de soie et de coton avec des réserves de cire et de résine et des mordants.

Comme exemple intéressant d'impression-réserve, on peut citer la fabrication des batiks exécutée à Java et à Sumatra par les Malais, mais certainement originaire des Indes, qui consiste à enluminer les sarongs (vêtements de femmes), les slendangs (vêtements d'hommes), les kain-pandjangs (linges de tête) et autres pièces d'habillement (2). Le tissu destiné à être peint est étendu en biais sur une table par l'ouvrière. Celle-ci utilise comme outil un pot en cuivre ressemblant à une petite théière, dans lequel se trouve un mélange de résine de Dammar et de cire, maintenu chaud et liquide sur un feu de charbon. L'artiste dessine les formes sur le tissu avec cette résine fondue.

Dans d'autres contrées, la réserve maintenue liquide dans une terrine plate est imprimée sur le tissu au moyen de planches d'impression en cuivre chauffées. Quand le dessin est terminé, l'étoffe passe à la teinture et les places enduites de cire restent blanches. Souvent, le goût du dessin exige des veines colorées dans les figures blanches; dans ce cas, le tissu peint avec la résine est tordu et brisé dans l'eau froide avant la teinture, la matière colorante pénètre dans les fissures de la résine et teint la fibre. L'étoffe, après avoir passé par la cuve, est débarrassée de la résine par des manipulations appropriées, comme par exemple la cuisson dans l'eau, et généralement elle est enduite d'une seconde couche de résine pour être reteinte à nouveau. Comme par un emploi convenable de la réserve, on peut reteindre les parties déjà colorées, on arrive à produire les dessins les plus riches en nuances. Après chaque teinture, on enlève la réserve résineuse par un traitement prolongé à l'eau bouillante. L'indigo, le munjeet, le cachou servent à produire le bleu, le rouge et le brun.

Certains artistes savent cependant obtenir, par des procédés tenus secrets, des jaunes et des verts très brillants. Le noir est produit par la superposition du cachou et de l'indigo.

Les Persans semblent aussi avoir pratiqué l'impression depuis des siècles, et leurs procédés sont les mêmes que ceux des anciens Égyptiens et des habitants de l'Asie Mineure, c'est-à-dire qu'ils impriment sur les tissus des mordants incolores qui prennent des teintes variées par un passage subséquent dans un bain de garance.

Après la découverte de la route maritime des Indes, on commença à importer directement des produits indiens en Europe, sans passer par l'entremise des négociants de l'Asie Minenre; et les procédés d'applications de ces matières y pénétrèrent en même temps.

---

(1) Emeric David. *Histoire de la gravure.*

(2) C'est à M. Bezold, ingénieur civil à Batavia, que je suis redevable de ces renseignements sur ce procédé, ainsi qu'au comte de Pène, qui fut longtemps consul de France à Java et à Sumatra.

C'est ainsi que les Français rapportèrent, sans doute de Pondichéry, l'emploi de la cire pour des impressions-réserve; ce système fut aussitôt adopté en France, d'abord pour la toile de lin, plus tard pour le coton, sous le nom de couleurs faïencées. Les mêmes dessins furent exécutés au moyen de la teinture en garance sur fonds bruns rouges et noirs (1).

On en arriva bientôt à abandonner la réserve de cire et à peindre ou à imprimer sur le tissu divers mordants qui se teignaient en couleurs variées dans les bains de garance. Peu après, on ajouta de la gomme arabique comme épaississant; d'ailleurs, ainsi que nous l'avons vu plus haut, d'anciennes recettes prescrivaient déjà cette substance, même pour les bains de teinture.

Cette nouvelle industrie de l'impression sur tissu fut transportée à l'étranger par des réfugiés français après la révocation de l'édit de Nantes, et c'est ainsi que furent fondées successivement une fabrique d'impression sur étoffes à Neufchâtel en 1689, une autre à Richmond, près de Londres en 1690, et en 1698 la première fabrique d'impression allemande à Augsbourg, qui ne réussit qu'à la suite de tentatives qui avaient duré quelques années (2).

Le développement de cette jeune industrie ne devint possible que par l'importation d'énormes quantités de toiles de coton de l'Inde; car le coton est la véritable matière première de l'imprimeur; la fibre de lin se prête beaucoup plus difficilement à des teintures topiques. La compagnie anglaise des Indes orientales importa depuis le milieu du XVII[e] siècle de grandes quantités de tissus de coton; il n'était naturellement pas encore question de travailler la matière première en Europe.

Les nouvelles toiles rencontrèrent même une violente opposition chez les tisserands de lin; en 1685, les tissus de coton furent complètement interdits en Angleterre; cette interdiction s'étendit aussi aux marchandises imprimées en Europe et resta en vigueur jusqu'en 1730. Même après cette époque et jusqu'au commencement de notre siècle, l'impression fut grevée de fortes impositions en Angleterre; c'est ce règlement qui explique le développement relativement tardif de l'impression sur tissus dans ce pays.

Au commencement du XVIII[e] siècle, un nouveau bleu (le bleu de pinceau) nous arriva sans doute aussi des Indes. Cette couleur consistait en une cuve à l'orpiment concentrée et épaissie à la gomme, et elle resta d'un assez grand usage dans l'impression. Mais, au milieu de ce même siècle, il se produisit une autre invention d'une importance plus considérable; nous voulons parler de la cuve montée à l'indigo, au sulfate de fer et à la chaux; ce procédé rendit enfin possible la teinture en indigo sur coton. La cuve chaude de vouède demeura réservée à la teinture de la laine (3), ainsi que la cuve au son plus ancienne et les cuves à la garance et à l'urine, toutes trois d'un usage plus restreint.

Barth fit, en 1740, une observation des plus intéressantes pour la teinture. Il remarqua que l'indigo mélangé à l'acide sulfurique fournit une matière colorante soluble à l'eau. Ce produit trouva aussitôt un emploi considérable dans la teinture de la laine et de la soie, pour la production du « bleu de Saxe » et du « vert de Saxe ». Dans la seconde moitié du XVIII[e] siècle, les tissus imprimés se répandirent de plus en plus; aussi voyons-nous, à cette époque, surgir des fabriques d'impression dans presque tous les pays. En 1741, on en créa une à Berlin; en 1746, Koechlin, Schmalzer et Dollfus fondèrent la première impression à Mulhouse et posèrent ainsi le fondement de l'industrie cotonnière, qui devint si puissante en Alsace; en 1756, la fabrique de Schüle fut fondée à Augsbourg; elle domina pendant un demi-siècle le marché européen avec ses produits dits « indiennes d'Augsbourg ».

En 1764, la première fabrique fut créée dans le Lancashire, à Bamber-Bridge, près

(1) Kielmeyer. *Loc. cit.*, p. 69.
(2) De Kurrer. *Geschichte der Zeugdreuckerei*, p. 8.
(3) Kielmeyer. *Loc. cit.*, p. 71.

de Preston, tandis qu'en 1763 le comte Kinski fondait la première fabrique d'indienne en Bohême (1). La chimie moderne, basée sur l'observation, les pesées et les mesures, influença, dès ses débuts, les procédés industriels. Une nouvelle ère s'ouvrit pour toute la partie chimique de l'industrie textile en Europe.

La fabrication de l'acide sulfurique, créée en 1774, et celle de la soude d'après Leblanc en 1793 ; la préparation du chlorure de chaux par Tennant en 1798, la découverte du chrome et de ses importantes combinaisons par Vauquelin en 1796 eurent toutes une influence considérable sur le développement de l'industrie textile.

Celle-ci reçut aussi une puissante impulsion au point de vue mécanique par l'invention du métier à filer en 1774, jointe à l'introduction de la culture du coton en Amérique en 1776 (2). par la création de filatures de coton en Europe en 1772, et enfin par l'invention de la machine à vapeur en 1782.

En 1776, Scheele observa la formation de la murexide; en 1788, Haussmann réussit à retirer l'acide picrique de l'indigo, et c'est ainsi que nous obtînmes les premières matières colorantes artificielles, qui ne devaient acquérir que bien plus tard leur grande importance industrielle. C'est environ en 1790 qu'en Angleterre le bleu de pinceau, essentiellement vénéneux, fut remplacé par l'impression du bleu faïencé, qui est une application de la cuve froide au vitriol; ce procédé se répandit peu à peu par Hambourg dans le reste du continent.

L'introduction des procédés mécaniques d'impression contribua aussi puissamment aux progrès de l'industrie. La première méthode employée fut l'impression à la planche plate, qui fut couramment adoptée dans les manufactures vers 1770. A ce procédé vint s'ajouter, en 1800, la machine de Reigner (la Magicienne), une machine qui ne fit que remplacer mécaniquement le travail manuel à la planche. La même année eut lieu en France l'invention de la plombine, qui imprimait avec des rouleaux de bois gravés en relief. Mais la machine inventée en 1834 par Perrot, de Rouen, et qui fut, du nom de son inventeur, appelée *perrotine*, acquit immédiatement une importance bien plus grande que les deux précédentes, car elle permettait d'imprimer mécaniquement des dessins à plusieurs couleurs au moyen de planches en relief.

La gravure en taille-douce sur des rouleaux de cuivre fut appliquée en 1785 par l'Anglais Bell. C'est ainsi que naquit l'impression au rouleau, qui a été constamment perfectionnée et qui, depuis longtemps, a dépassé et même à peu près complètement supplanté toutes les autres méthodes. Cette victoire fut d'autant plus aisée à remporter que la gravure des rouleaux, autrefois coûteuse, fut simplifiée en 1808 par l'emploi de la molette, et en 1834 par celui du pantographe.

La machine à imprimer au rouleau actuelle est, avec tous ses accessoires, ses agencements pour l'impression à plusieurs couleurs (jusqu'à 18), un instrument accompli et parfait jusque dans ses moindres détails. L'impression à la main ne sert plus que pour la production d'articles peu nombreux, particulièrement riches en couleurs ou dessinés sur des dimensions spéciales.

Si nous revenons à la partie chimique de l'impression, nous trouvons, à côté des matières colorantes organiques usitées depuis longtemps, quelques couleurs métalliques qui obtinrent peu à peu droit de cité dans cette industrie. Tels sont le chamois au fer employé dès 1750 dans l'impression, les bruns de manganèse ou bistre de Hartmann en 1815 et en 1819, le jaune de chrome trouvé déjà en 1812 par Dulong. En 1815, Kurrer découvre le brun de cachou, une couleur bien supérieure comme solidité au bistre de manganèse, et qui aujourd'hui encore est de l'emploi le plus répandu.

(1) Kielmeyer. *Loc. cit.* Les renseignements suivants sont presque tous pris dans le livre de Kielmeyer.

(2) Longtemps avant 1776, on avait fait des essais de culture de coton dans les États-Unis, mais ils n'avaient jamais réussi, les bras manquant pour égrener le coton à la main, ainsi que cela se faisait aux Indes et dans le Levant. Ce n'est qu'après l'invention de la machine à égrener par Eli Whitney, en 1776, que la culture du coton réussit dans les États du Sud et que l'industrie textile du monde entier fut ainsi modifiée.

Une découverte particulièrement importante, faite en 1805 en Angleterre, fut celle de l'impression des rongeants sur tissus teints en rouge turc. Ce genre fut introduit en 1812 en Alsace, où il fut considérablement perfectionné. Primitivement, on n'imprimait que du blanc sur rouge, en appliquant une solution épaisse d'acide tartrique sur le tissu, que l'on passait après cela par un bain de chlorure de chaux. Plus tard on ajouta du jaune, du bleu, du vert et du noir, et c'est ainsi que prit naissance la fabrication des mérinos dits enluminés et des articles imités des Bandhana, dont le perfectionnement est dû à Daniel Koechlin, de Mulhouse; ce fut encore lui qui (en collaboration avec G. Dingler) réussit à teindre en rouge turc des tissus en pièces. Nous sommes enfin redevables à ce chimiste éminent de cette combinaison de la teinture en indigo et du garançage qui a pris le nom de genre lapis et qui est aujourd'hui complètement abandonné.

En 1819, le vaporisage fut appliqué aux articles imprimés pour en fixer les couleurs. Il ne fut employé d'abord que pour la laine et la soie. En 1820, W.-H. de Kurrer, à Augsbourg, et Thompson, à Manchester, utilisèrent la nouvelle invention pour le coton, et peu après, en 1830, le vaporisage des couleurs est employé généralement dans toutes les fabriques. En 1830, Oberkampf commença à Jouy, près de Paris, à fixer sur le tissu des couleurs en poudre au moyen de l'albumine.

Pendant que d'habiles fabricants contribuaient à enrichir l'industrie de procédés nouveaux, l'intérêt des savants pour la teinture ne cessait pas de rester en éveil. En 1826, trois importantes découvertes ouvrent la série des recherches sur les matières colorantes dont la première moitié de ce siècle devait nous doter; ce sont : l'extraction de l'alizarine de la racine de garance par Colin et Robiquet, la production de l'outremer artificiel par Gmelin, et la préparation de l'aniline au moyen de l'indigo par Unverdorben.

Vers la même époque eurent lieu de divers côtés, et par divers moyens, des essais pour obtenir un rongeant par impression sur indigo; ce problème fut finalement résolu par Camille Kœchlin de la façon la plus parfaite.

Ces études donnèrent lieu, vers 1830, à une série de recherches relatives à l'action du bichromate de potasse sur un grand nombre de matières colorantes. Le résultat le plus important de ces travaux fut le brun de cachou chromé et le nouveau noir issu de l'influence du bichromate de potassium sur le bois de campêche. Cette découverte était appelée à jouer un rôle considérable dans la teinture et l'impression du coton et de la laine. Le chimiste coloriste F. Runge, dont les mérites n'ont pas encore été appréciés à leur juste valeur, contribua puissamment aux progrès industriels de son époque. On a souvent parlé de ses recherches sur le goudron de houille, qui n'ont acquis leur véritable valeur que par les conséquences que l'on en a tirées plus tard; mais nous attribuons une plus grande importance aux efforts de ce savant pour faire pénétrer dans l'atelier de l'imprimeur et du teinturier les connaissances accumulées dans le laboratoire du chimiste. Sa *Chimie des couleurs* (1) est le modèle d'un manuel de teinture et d'impression basé sur des principes scientifiques; il est le précurseur de tous les ouvrages analogues.

L'impression avait trouvé, en Alsace, un champ d'activité durable; c'est là, en effet, que des chimistes distingués commencèrent à s'en occuper à un point de vue scientifique. Leurs découvertes et leurs inventions se répandirent très vite au dehors et entrèrent dans le domaine public, grâce à la largeur d'esprit des fabricants alsaciens et à l'influence de la Société industrielle de Mulhouse; aussi n'est-ce que sur le sol alsacien qu'a pu naître un ouvrage tel que le *Traité de l'impression* de Persoz (2). Ce livre décrit avec la clarté et l'exactitude la plus parfaite l'impression telle qu'elle était à cette époque, et est demeuré inimitable en son genre.

La teinture de la soie en était à peu près restée, dans la première moitié de ce siècle,

(1) F.-F. Runge. *Farbenchemie, Drei Theile*, Berlin, 1834-1850.

(2) J. Persoz. *Traité théorique et pratique de l'impression des tissus*, 4 vol. et atlas, Paris, 1846.

au même point qu'autrefois. Après que l'on eut essayé pendant quelque temps, et sans succès, d'obtenir le décreusage de la soie par d'autres moyens que le savon, on revint finalement à ce procédé. C'est du commencement de ce siècle que date l'invention du savon coupé, c'est-à-dire de l'utilisation pour la teinture des bains de dégommage avec addition d'acide.

Cette innovation, qui eut comme résultat d'augmenter l'éclat et la beauté des nuances obtenues, trouva surtout son emploi plus tard, à propos de matières colorantes artificielles.

Après le décreusage, la soie était parfois blanchie dans des soufroirs au moyen d'acide sulfureux et teinte avec les matières colorantes naturelles en usage. Quelques progrès dans la teinture en noir, faits au commencement de notre siècle, ne furent pas divulgués, mais furent exploités en secret par leurs inventeurs. Les autres couleurs s'obtenaient par les procédés connus; le rouge était teint avec la cochenille, le carthame et le bois rouge; pour le bleu, la cuve d'indigo, jadis exclusivement employée, était remplacée par le bleu au prussiate de potasse (bleu de Berlin) et par la composition d'indigo; comme jaune, on employait, outre le rocou, le curcuma et les bois de fustel et d'épine-vinette, aussi l'écorce du quercitron, importée d'Amérique. L'orseille jouait un rôle capital pour le violet et le brun.

La teinture de la soie a eu également sa littérature. Ph. David (1), un teinturier en soies bâlois, composa sur son art un livre qui nous donne une image très claire de l'état de la teinture à cette époque. Les progrès chimiques réalisés par l'industrie textile au commencement de ce siècle consistaient moins dans l'acquisition de connaissances nouvelles que dans la conception plus nette et le triage judicieux de celles que l'on possédait déjà. Les procédés purement empiriques légués par les siècles passés furent examinés, complétés et établis sur des bases scientifiques, pour servir de fondement à une chimie rationnelle des couleurs.

La plupart des teinturiers étaient hostiles à la science et se prévalaient de l'expérience des siècles passés. Il fallut un événement sans précédent pour faire pénétrer la science dans les ateliers de teinture et lui assurer une place durable : nous voulons parler de la découverte des matières colorantes artificielles. Après quelques essais préalables, on commença vers 1860 à s'occuper de la synthèse des couleurs dont le succès devait influer d'une manière également favorable sur l'industrie et la science.

L'époque des matières colorantes artificielles.

L'introduction des matières colorantes artificielles réalise cet idéal que l'on cherchait depuis un siècle : la collaboration de la chimie scientifique et de l'art du teinturier.

Dans cette ère nouvelle, celui-ci admet les recherches scientifiques sur son domaine, s'incline devant les résultats atteints et reconnaît la nécessité d'une éducation théorique. D'autre part, les chimistes les plus éminents s'occupent de questions soulevées par la pratique de la teinture, et de cette collaboration naît un édifice technologique solide et d'une envergure extraordinaire : la chimie des couleurs actuelles.

La murexide est la première matière colorante artificielle adoptée par les praticiens. Elle avait été étudiée en 1839 par Liebig et Wöhler, et lorsqu'on eut découvert dans le guano l'acide urique, si difficile à obtenir, on chercha à l'utiliser en teinture. En 1853, Son teignit de la laine en se servant du rouge d'allaxane, découvert en 1817 par Brugnatelli. En 1855, Lauth atteignit des résultats particulièrement beaux sur la laine et la soie, en fixant la murexide de toutes pièces au moyen d'un sel de mercure. En 1856, Camille Kœchlin appliqua cette matière colorante sur le coton mordancé avec des sels de plomb et de mercure. Les nuances brillantes, mais malheureusement peu solides,

(1) Ph. David. *Handbuch der Seidenfärberei Aarau*, 1855.

obtenues par la murexide eurent pendant quelque temps un grand succès. Mais elles furent éclipsées lorsqu'en 1856 Gréville Williams découvrit la cyanine ou bleu de quinoléine. L'expérience montra d'ailleurs que cette matière colorante était si peu solide que même la teinture de la soie ne put l'employer que pendant un temps très court.

La découverte de la mauvéine par H.-W. Perkins, en 1857, eut un résultat plus considérable. Cette matière colorante, appartenant au groupe, qui devint si important, de la safranine, possédait toutes les qualités d'une véritable matière colorante; aujourd'hui encore elle a conservé son emploi. Elle ouvrit une voie fertile en conséquences à la synthèse des couleurs, par l'utilisation des produits de distillation du goudron de houille. Le benzol extrait du goudron était déjà préparé pratiquement, en 1847, en Angleterre. Mais on ne s'en servait que comme de l'eau à détacher (benzine Collas) et de matière première de la nitrobenzine, employée dans la parfumerie sous le nom d'essence d'amandes amères ou de Mirbane. La découverte de Perkins attira l'attention des praticiens sur l'aniline qui, depuis quelque temps déjà, était l'objectif de recherches scientifiques. En 1826, elle avait été découverte par Unverdorben qui la produisait par l'indigo. En 1834, Runge l'extrayait du goudron de houille et, en raison de ses réactions colorantes, l'appelait kyanol; en 1840, Erdmann l'étudiait plus à fond et lui donnait son nom actuel d'aniline. Mais l'aniline était encore un produit des plus coûteux; ce ne sont que les essais de Zinin, en 1842, qui rendirent possible la préparation industrielle de cette base qu'il appela benzidiam et qu'il obtenait par la réduction de la nitrobenzine avec du sulfhydrate d'ammoniaque.

Hofmann, dont le nom est à tout jamais lié à la chimie des couleurs modernes, démontra, en 1843, que les bases produites par ses prédécesseurs étaient identiques entre elles; c'est ainsi qu'il fut possible de produire des quantités quelconques de ce corps, dont Runge, avec son esprit prophétique, avait déjà prévu les propriétés colorantes, et dont la production journalière devait atteindre, trente ans plus tard, le chiffre énorme de 20,000 kilogrammes.

La méthode de Zinin pour la réduction des corps nitrés aromatiques avait été remplacée en 1854 par une plus simple encore, celle de Béchamp, particulièrement appropriée à la grande industrie et qui, utilisée dès le début par les fabricants d'aniline, sert encore aujourd'hui à la préparation de ce produit. L'aniline ne tarda pas à entrer dans le commerce et de tous côtés on fit des essais d'oxydation dont le but semble généralement avoir été la découverte d'un nouveau moyen de préparation du violet de Perkins, protégé par un brevet. Mais, au lieu de violet, la plupart des expérimentateurs obtinrent un corps rouge, qui n'en eut pas moins de valeur pour cela. En 1859, Verguin, coloriste de la maison Renard (de Lyon), fut un des premiers à réussir dans cette voie. Cet établissement commença aussitôt à exploiter sur une grande échelle la nouvelle matière colorante, qu'elle appela fuchsine. Verguin s'était servi comme oxydant du chlorure d'étain anhydre et, en 1860, Medlock (et Girard et Delaire) le suivit avec l'acide arsénique; la supériorité de ce dernier procédé se révéla lorsqu'il fut mis en pratique par Nicholson, technicien de génie, et dès ce moment l'industrie nouvelle exerça sur la science une influence féconde.

La fuchsine n'était pas nouvelle au point de vue scientifique, lorsque Verguin l'introduisit dans la pratique, car Hofmann avait constaté sa formation en 1858, par l'action du tétrachlorure de carbone sur l'aniline. Mais ce fut l'exploitation en grand de Nicholson qui seule fournit à Hofmann de la fuchsine dans un état de pureté parfaite, et qui permit à ce savant de mener brillamment à bonne fin ses travaux sur cette matière colorante; d'un autre côté, ces recherches elles-mêmes fournirent à l'industrie une nouvelle contribution : les violets de Hofmann, qui ouvrirent la longue et précieuse série des dérivés alkylés de la rosaniline. Depuis cette époque les recherches théoriques sur les dérivés de la benzine sont intimement liées à leurs applications pratiques et chaque nouvelle découverte démontre combien l'association de ces deux facteurs produit d'heureux résultats.

Il ne rentre pas dans le plan de cet aperçu d'énumérer en détail toutes les inventions

faites dans ce domaine (1). Nous nous contenterons d'en citer les principales pour marquer les diverses étapes du progrès.

En 1861 la diméthylaniline trouva son application dans la fabrication du violet de Lauth, et l'on voit paraître la première matière colorante verte tirée du goudron, le vert à l'aldéhyde d'Usèbe et le bleu d'aniline de Girard et Delaire.

En 1862, Nicholson découvrit en s'occupant du bleu d'aniline, la remarquable propriété des matières colorantes du goudron, de former des acides sulfoniques colorants et solubles dans l'eau.

En 1863 paraissent les violets de Hofmann dont nous avons déjà parlé, et, en 1866, la production du violet de diméthylaniline de Lauth arquiert une grande importance industrielle, grâce à la découverte d'un nouveau procédé d'oxydation très avantageux et à l'emploi, dû à Bardy, du chlorure de benzyle dans la préparation de nuances très bleutées.

En 1867 le vert à l'aldéhyde trouva une forte concurrence dans le nouveau vert à l'iode. Celui-ci est intéressant au point de vue scientifique comme première base amidée parmi les matières colorantes. Tandis que dans l'espace d'à peine dix ans tout le groupe des couleurs de rosaniline accomplissait son entrée triomphale dans les ateliers de teinture, un autre groupe se développait modestement dans l'ombre; il n'attira guère l'attention au début, à cause du peu d'éclat et des premiers représentants. Mais il a réussi depuis lors à conquérir une place de plus en plus grande en raison de la solidité et de la facilité d'application de ses matières colorantes. Nous voulons parler des couleurs dérivées des combinaisons diazoïques.

En 1858, P. Griess avait commencé ses remarquables recherches sur l'action de l'acide nitrique sur les amines aromatiques et avait produit ainsi l'amidoazobenzol.

En 1864, Nicholson introduisit ce corps à titre d'essai dans le commerce, comme jaune d'aniline, mais sans trouver d'écho.

Mais dans cette même année Caro et Martius trouvèrent que ce corps, traité par le chlorhydrate d'aniline, produisait une nouvelle matière colorante bleue, qui parut dans le commerce sous le nom d'induline.

En 1866, Coupier produisit ce même corps par l'oxydation de l'aniline pure par la nitro-benzine, et c'est de 1868 que date l'apparition de cette matière à l'état de combinaison snlfonée.

En 1866, Caro étudia l'action de l'acide nitreux sur la métaphénylènediamine et ses essais produisirent la première matière colorante azoïque, la Vésuvine ou brun de Manchester.

En 1867, Schiendl appliqua la réaction de l'induline à la naphtylamine et obtint outre l'induline qu'il cherchait, le rouge de Magdala, bien plus beau encore et qui fut suivi, en 1871, grâce à l'emploi du même procédé sur la toluidine, par la safranine.

Les recherches de Griess eurent encore une autre résultat pratique. En chauffant de la diazonaphtaline avec de l'acide nitrique, Martius obtint en 1868, le premier jaune d'une nuance réellement belle, et par le même moyen, vers 1870, Caro produisit, avec le tétrazodiphényle, l'orange palatin.

Mentionnons encore avant de terminer la phosphine que Nicholson obtint en 1863 en retravaillant les résidus des préparations de fuchsine; il obtint ainsi, outre plusieurs corps du groupe de l'induline et de la rosaniline, la phosphine, qui resta longtemps la seule couleur basique jaune et mérite d'être citée comme la première matière colorante du goudron appartenant à la série des bases de quinoléine.

L'ensemble des découvertes que nous venons de citer, constitue la première période de la préparation des couleurs du goudron; nous pourrions l'appeler la période empirique, car les résultats acquis étaient souvent dus au hasard, et la constitution des matières colorantes n'était encore que peu étudiée.

---

(1) L'auteur s'est occupé de ces inventions dans un ouvrage spécial.

La période actuelle, qui est la seconde, poursuit un but déterminé ; ses résultats sont dus uniquement à l'influence féconde des recherches scientifiques dont le point de départ est l'hypothèse de Kékulé, sur la constitution des carbures d'hydrogène de la série de la benzine. Cette hypothèse permit de se rendre compte de la nature intime des matières colorantes, et de leur constitution. Elle nous enseigna la signification de l'isomérie des dérivés de la benzine, dans la production des matières colorantes.

L'hypothèse de Kékulé seule a permis de comprendre la relation qui existe entre la constitution et les propriétés colorantes de ces corps, et ce n'est qu'à partir de ce moment-là, qu'on put travailler en connaissance de cause sur ce terrain. On ne fit plus des expériences dans l'espoir de découvrir une matière colorante quelconque, mais on put dès lors viser une matière colorante déterminée.

Le premier résultat important, atteint de cette manière, fut la synthèse de l'alizarine par Graebe et Liebermann en 1868, dont l'application pratique fut poursuivie simultanément par Perkins et par la *Badische Anilin und Sodafabrik*, sous la direction de Caro. Aujourd'hui cette branche de l'industrie chimique a atteint, particulièrement en Allemagne, une importance à nulle autre égale. Bien des branches de la teinture et de l'impression ont été complètement bouleversées par l'alizarine artificielle.

L'introduction des matières colorantes azoïques ne fut pas d'une moindre importance, d'abord pour la teinture de la laine, plus tard pour celle de la soie et du coton. Ces matières, obtenues par l'action directe de combinaisons diazoïques sur des amines et des phénols, comprennent une incalculable variété de nuances; aussi un grand nombre de chimistes s'intéressèrent-ils à cette étude.

Les belles recherches de Baeyer en 1871 sur la phtaléine nous ouvrirent la perspective d'une autre série de magnifiques matières colorantes, dont les plus précieuses sont les dérivés de la fluorescéine et la céruléine.

Après qu'O. et E. Fischer eurent prouvé en 1876 que les couleurs de rosaniline appartiennent au groupe du triphénylméthane, on fut conduit à la synthèse d'une grande quantité de nouvelles matières colorantes dont le nombre s'accroît constamment.

Rappelons encore la synthèse remarquable de l'indigo obtenue par Baeyer en 1880.

L'histoire du bleu d'alizarine nous donne un bel exemple de l'action combinée de la science et de la pratique.

Ce corps avait été découvert par hasard par Prudhomme. Brunck en étudia en 1877 la fabrication industrielle, et ses recherches permirent à Graebe d'en fixer la constitution.

On arriva à la conviction qu'on avait affaire à un dérivé de l'anthraquinoléine, et cette découverte conduisit à son tour à une synthèse de la quinoléine ordinaire et à une étude scientifique approfondie de ses dérivés.

Ces recherches purement théoriques amenèrent à de nouvelles matières colorantes et à d'autres corps d'une grande importance technique.

La rapide esquisse que nous venons de tracer nous prouve combien le teinturier a été richement doté dans ces derniers temps par la chimie organique.

Ces résultats aussi nouveaux que féconds en conséquences, devaient nécessairement conduire à de nouvelles méthodes d'application.

La teinture, le blanchiment, l'impression se modifièrent complètement. Bien des choses furent produites d'une façon plus simple et moins chère, quoique plus parfaite, avec économie de temps et de main-d'œuvre.

D'autres procédés furent maintenus, mais grâce aux lumières fournies par la science on cessa de les employer d'une manière purement empirique, et l'on ne se laissa plus diriger que par le raisonnement.

Rappelons seulement le nouveau procédé appliqué au rouge turc : en substance, il ressemble à l'ancien, mais il est réalisé en autant de jours qu'il fallait autrefois de semaines.

Cependant, le teinturier alla plus loin encore, il entreprit lui-même des recherches; richement doté par la chimie organique, il exigea son tribut de la chimie minérale. Les

métaux les plus rares, qui jadis n'étaient connus que des savants, pénétrèrent dans les ateliers des coloristes. Ce fut un imprimeur John Lightfoot qui, en 1863, par la découverte du noir d'aniline, nous fit connaître la propriété particulière des sels métalliques de transmettre l'oxygène et qui créa un procédé dont le coloriste ne pourrait plus se passer actuellement. Un imprimeur, Thom. Brooke, selon d'autres, J. Dale, en étudiant la manière dont se comportent les combinaisons d'antimoine à l'égard du tanin, nous enseigna un procédé pour fixer les couleurs d'aniline sans lequel l'emploi de celles-ci ne pourrait être d'aucune utilité pour le coton.

Le chrome, qui jusque-là n'avait servi que comme moyen d'oxydation à l'état d'acide chromique, commença à jouer un rôle comme mordant à l'état de sesquioxyde. Grâce aux études des chimistes alsaciens, même des métaux, comme le vanadium et le cerium, trouvèrent leur application pratique entre les mains de ces habiles coloristes.

Les machines employées dans la teinture et l'impression furent appropriées, sans modifications essentielles, à la production intensive, rapide, économique et exacte qui est devenue le mot d'ordre de l'époque.

La recherche de la nouveauté s'empara de l'industrie textile tout entière. Bientôt les richesses nouvellement acquises ne lui suffirent plus, et, pour trouver cette nouveauté, on dut revenir en arrière à l'origine de l'industrie textile, et remettre en question la fibre elle-même; c'est ainsi que, comme aux débuts de notre civilisation, nous voyons aujourd'hui les hommes à la recherche de fibres nouvelles; mais ce n'est plus le besoin qui les pousse, c'est le goût du luxe. Tous les pays du monde fournissent les fibres dont la nature les a dotés, mais les fibres anciennement employées, la soie, la laine, le coton et le lin ne suffisent plus, elles doivent être complétées ou remplacées par les textiles les plus divers et les plus nouveaux qui, en effet, se prêtent souvent mieux à certains usages.

Un mouvement en avant sans trêve ni relâche, une émulation entre les nations et les individus est, pour l'industrie textile comme pour toutes les branches de l'activité humaine, la marque distinctive de notre époque.

(Traduction de Mme Paul RICHARD.)

Les Explosifs Favier. — Réclamation.

Nous recevons de l'administration des explosifs la lettre suivante :

Dans son numéro du 1er mars, le *Moniteur scientifique* a publié la traduction d'un article allemand qui, s'il ne laisse aucun doute sur les sentiments gallophobes de son auteur, témoigne également de son ignorance et de sa mauvaise foi.

Dans un paragraphe malveillant, qui n'a pas été reproduit par le *Moniteur*, l'auteur en question prétend que le brevet allemand n'a pas été accordé à M. Favier, et il s'en applaudit naturellement. Or le fait est faux! M. Favier a obtenu, sans difficulté, une patente en Allemagne, le 27 mai 1884, sous le nº 31411, ainsi que dans tous les pays où l'on accorde les brevets seulement après examen, Autriche-Hongrie, Etats-Unis, Russie.

Voilà pour la mauvaise foi; voici maintenant pour l'ignorance:

L'auteur prétend que la force de l'explosif Favier est double seulement de celle de la poudre noire, très inférieure par suite à celle de la dynamite. Or, dans l'étude nº 66 relative à l'emploi des explosifs en présence du grisou que vient de publier la Commission supérieure des explosifs, on trouve les pressions développées par un certain nombre d'explosifs, en particulier la dynamite et l'explosif Favier.

Pour une même densité de chargement de 0.3, c'est-à-dire pour le même poids d'explosif détonant dans le même volume, la dynamite nº 1 à 75 pour 100 de nitroglycérine a donné une pression de 2,279 kil. et l'explosif Favier une pression de 3,623 kil.

La différence est donc de plus de 30 pour 100 en faveur de ce dernier.

Ce résultat a été confirmé dans la pratique. Dans une expérience faite au Saint-Gothard en présence du personnel supérieur de cette compagnie, cinq charges de dynamite nº 1 à 75 pour 100 de nitroglycérine, du poids total de 980 grammes, ont déblayé 2 m. 600 d'un gneiss granitique très dur, tandis qu'un même poids d'explosif Favier a, dans les mêmes conditions, produit un déblai de 6 m. 370.

L'article prétend, en outre, que le produit dominant de la combustion du nouvel explosif est, non de l'acide carbonique, mais de l'oxyde de carbone. Pour arriver à ce résultat, il comprend dans le poids du combustible contenu dans le mélange explosif la paraffine et le papier de l'enveloppe extérieure. C'est exactement comme si l'on comptait dans le carbone de la poudre de tir d'une cartouche Lefaucheux, celui du carton qui forme la douille. En réalité dans les expériences de la Commission supérieure des explosifs citées plus haut, on n'a trouvé dans la bombe, après l'explosion, que de l'acide carbonique et de l'eau à peine teintée en jaune.

C'est justement ce fait qui avait porté M. Favier à penser que ses explosifs ne devaient pas enflammer le grisou. Cette présomption avait été reconnue exacte par M. Butterfield, chimiste de la *Miner's Safety Explosive Cº*, dès la fin de 1887, et portée ensuite à la connaissance de différentes commissions européennes du grisou. Elle a été confirmée par la Commission française dans le rapport cité plus haut, ainsi que par la Commission allemande du grisou, qui, à la suite d'expériences faites à Neunkirchen les 25 et 28 août 1888, reconnaissait que l'explosif A, avec un léger bourrage, n'enflammait ni le grisou, ni la poussière de charbon, et que l'explosif B se comportait de la même façon *même sans bourrage*. . . . .

Les explosifs Favier ne sont pas le résultat du hasard, mais la conséquence de considérations théoriques qui ont été exposées dans le nº 9 du 26 février 1887 de la *Revue scientifique*, mais qui existaient déjà en substance dans la patente déposée en France, le 21 juillet 1883. Ces considérations avaient conduit M. Favier à penser que l'on pourrait substituer aux explosifs nitrés comme la nitroglycérine et le coton-poudre dans lesquels le principe comburant et l'élément hydrocarboné combustible sont réunis dans une même molécule, ce qui la rend instable, des composés dans lesquels ces mêmes éléments sont simplement *juxtaposés*.

En partant de ce principe, il a pu constituer des explosifs avec une foule de substances et le mélange signalé par le journal allemand n'est qu'un cas particulier.

Comme le nitrate d'ammoniaque est hygroscopique, ce qui paraît étonner l'auteur de l'article qui nous occupe, M. Favier a dû trouver les moyens de remédier à cet inconvénient, ce qui était un problème dont la solution était cherchée depuis longtemps. Il a enfin fait connaître les moyens de provoquer *avec certitude* la détonation des nouveaux explosifs dans toutes les circonstances.

M. Favier a donc fourni *le premier* une solution complète de toutes les questions qui permettent de substituer aux explosifs nitrés si dangereux des composés d'une préparation facile, d'un transport et d'un emploi exempts de tout danger. Ils ne mettent pas le feu au grisou, et si l'on ajoute que, sous la forme sous laquelle ils sont livrés à l'industrie, ils ne détonent pas à l'air libre, on comprendra les avantages qu'ils présentent au point de vue social comme au point de vue industriel et dont l'article allemand, on le reconnaîtra, ne donnait qu'une idée assez fausse.

REVUE INDUSTRIELLE ET BREVETS DIVERS

Traitement des huiles minérales pour la fabrication des vaselines, des graisses à machines, etc. (1).

(*Chemische Industrie*, 1888, p. 1727.)

Les huiles à épurer doivent, avant tout, être déshydratées. Il est des cas où l'on ne peut atteindre ce résultat par le décantage; il faut alors employer soit le chlorure de calcium sec, soit le sel marin, quelquefois la glycérine, suivant la nature de l'huile.

On porte le produit sec dans un grand réservoir cylindrique en tôle, doublé intérieurement de plomb et terminé en hémisphère à la partie inférieure. Un robinet de vidange est adapté au fond de ce réservoir. Pour y produire l'agitation nécessaire au mélange des réactifs, on envoie de l'air par un tube en plomb percé à son extrémité inférieure de plusieurs ouvertures.

Dans cet appareil, on mélange intimement, au moyen de l'injection d'air, 2 pour 100 d'acide sulfurique à 66° Baumé. L'acide est versé par le moyen d'une boîte en plomb percée de petites ouvertures, de manière à arriver dans l'huile minérale en minces filets. Après une demi-heure de mélange, on cesse de comprimer l'air et on laisse reposer durant 3 heures. On peut alors recueillir par le robinet inférieur une portion d'acide chargé d'impuretés; après une nouvelle demi-heure de repos, on en recueille encore une nouvelle fraction.

On recommence une seconde fois cette même série d'opérations, en prenant 8 pour 100 d'acide et prolongeant la compression d'air jusqu'à ce que l'odeur d'acide sulfureux ait à peu près disparu, ce qui demande 4 heures environ. Il vaut mieux ne pas ajouter tout l'acide en une seule fois; on le divisera, par exemple, en quatre fractions égales que l'on versera dans l'appareil de demi-heure en demi-heure. Le mélange ne doit jamais s'échauffer sensiblement. Si cela arrivait, on interromprait l'arrivée de l'acide, tout en continuant à injecter de l'air, pour la reprendre après que l'excès de température se serait dissipé.

Après avoir soutiré l'acide épuisé, on pratique de la même manière un troisième traitement avec 10 pour 100 d'acide.

Comme le degré d'impureté des huiles est essentiellement variable, il devient quelquefois inutile de faire le troisième traitement; mais, plus souvent, il faut au contraire en augmenter l'énergie, soit en remontant un peu le degré de l'acide employé au moyen de quelques centièmes d'acide sulfurique fumant, soit en y ajoutant 1/5 pour 100 de chlorure de zinc sec.

Après des soutirages renouvelés, on pompe l'huile dans un appareil semblable au précédent, où elle est lavée avec 20 pour 100 d'eau chaude sans agitation au moyen d'air comprimé. Après une demi-heure on soutire l'eau, on en rajoute de nouvelle et on recommence jusqu'à ce que l'eau vienne neutre aux papiers réactifs. Finalement, on lave encore avec 5 pour 100 de lessive de soude caustique à 6-8° Baumé.

Lorsqu'on traite des huiles très épaisses, il faut les diluer en les mélangeant avec de la benzine de pétrole (portions des huiles minérales distillant entre 80 et 110°). Le bat-

(1) Les résidus lourds de la rectification des pétroles gagnent toujours plus d'importance, en raison des applications nouvelles qu'on en fait, surtout comme agent lubrifiant. Cette industrie, qui se développe chez nous beaucoup moins que dans les pays voisins, en raison des droits ridicules qui frappent à leur entrée les huiles minérales, fait naître en Allemagne, en Russie et en Autriche nombre de travaux purement scientifiques ou d'études *pratiques*. Nous résumons ici quelques-uns des derniers parus, de même que nous avons rendu compte, en leur temps, de tous les mémoires qui intéressent l'une des plus importantes industries chimiques modernes.

tage à l'acide doit être fait alors dans des appareils clos, munis d'agitateurs mécaniques, à cause de la perte que ferait éprouver l'entraînement du solvant léger par le courant d'air dans le batteur à air comprimé. Après les lavages, on distille la benzine de pétrole au moyen de vapeur d'eau surchauffée.

Les huiles de goudrons de bois ou d'anthracite, avant de passer au traitement sulfurique, doivent être débarrassés, par extraction avec des lessives caustiques, des phénols contenus.

On débarrasse souvent les huiles traitées de leur odeur désagréable en y injectant de la vapeur d'eau sous la pression ordinaire. Enfin, dans quelques cas, on obtient une bonne décoloration en traitant les huiles, bien séchées au préalable, par la poudre décolorante (chlorure de chaux?) ou par le noir animal.

Sur les résidus colorés des paraffines.

Par E. von Boyen.

(*Chemiker Zeitung*, 1889, n°s 3, 5 et 7.)

Dans la distillation des paraffines d'huiles minérales, on obtient souvent, vers la fin des opérations, des hydrocarbures fortement colorés qui forment un résidu presque sans valeur. L'auteur attribue cette coloration soit au picène, soit à un composé qui l'accompagnerait mais qu'il n'a pas réussi à séparer.

Pour isoler ce carbure, il a soumis à la distillation un résidu fortement coloré du traitement des pétroles de Thuringe, et, ayant observé que le produit distillé, maintenu en fusion, se sépare en deux portions, une huile relativement incolore et un produit très coloré en vert jaune qui, à l'état solide, nage au sein de la paraffine fondue, il a filtré à chaud et maintenu ensuite le produit recueilli, entre des plaques chaudes, dans les doubles de papier buvard. Finalement, il l'a fait cristalliser plusieurs fois dans des pétroles moyens bouillants jusqu'à point de fusion fixe égal à 317° centigrades.

Rappelons que le picène, décrit par O. Burg (1), est un hydrocarbure peu ou point soluble dans les solvants ordinaires, éther, alcool, mieux soluble dans les pétroles bouillants au-dessus de 100° (photogène, solaroel), et surtout dans le phénol et dans les hydrocarbures à point d'ébullition très élevé.

L'hydrocarbure isolé par V. Boyen se dissout à raison de 0.84 dans 100 parties de paraffine fondant à 55° et maintenue à 10° au-dessus de son point de fusion. Il cristallise en tables ou en houppes jaunes à fluorescence verte; son pouvoir colorant est si intense que 0.8 parties suffisent pour communiquer à 100 parties de paraffine incolore une nuance jaune serin marquée.

Ces caractères ne sont pas ceux que Burg a trouvés au picène. Cet hydrocarbure, en effet, à l'état de parfaite pureté, est incolore avec fluorescence bleue et ne fond qu'à 335°.

Cependant V. Boyen pense avoir affaire à du picène incomplètement pur, sans doute, bien que le point de fusion de son hydrocarbure soit resté constant à 317° après plusieurs cristallisations et que sa coloration jaune intense n'ait pu être diminuée par aucun moyen. Par oxydation, au moyen de l'acide chromique, il en a dérivé le picène quinone en poudre rouge brique, soluble en violet dans l'acide sulfurique concentré et froid, soluble en rouge sang dans le phénol, etc.

Quoi qu'il en soit, il est parvenu à débarrasser les paraffines de ce pigment qui les déprécie en mettant à profit, d'une part, la faible solubilité de ce pseudo-picène dans les paraffines au voisinage de leur point de solidification, et, deuxièmement, l'action de l'acide sulfurique fumant. Ce dernier agit bien plus efficacement dans ce cas que l'acide à 66° Baumé.

---

(1) *Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1880, p. 1834.

Pour blanchir les paraffines rouges (jaunes ou vertes), il opère de la manière suivante : La paraffine colorée est fondue dans un appareil à doubles parois, à circulation de vapeur et maintenue pendant quelques heures à 65° environ. Lorsqu'elle est bien claire, on décante ou l'on filtre et on la porte maintenant à 100-110° pour la traiter, dans un batteur à air, par 2 ou 3 pour 100 d'acide sulfurique fumant. Après un quart d'heure de battage, on laisse reposer. La paraffine séparée des boues acides est lavée à l'eau chaude et abandonnée à la cristallisation.

Moyen pour décolorer les paraffines.

Par Vehrigs.

(*Dingler*, t. 270, p. 182.)

D'après l'auteur, le meilleur agent décolorant pour les paraffines de toutes provenances (cérésines, ozokérites, etc.) serait l'argile en poudre fine préalablement chauffée à 300 ou 400° centigrades. Voici comment on l'emploie dans deux fabriques qui, depuis près d'un an, ne se servent plus d'autre produit décolorant. L'argile, réduite en farine impalpable dans un broyeur, moulin, etc., puis tamisée, est chauffée, une demi-heure avant l'emploi, dans une marmite de fonte émaillée, de manière à arriver à peu près à la température de 400° au bout de la demi-heure. Durant ce chauffage, en raison de phénomènes analogues à la calléfaction, l'argile lourde paraît foisonner et, tandis que l'eau contenue s'évapore, elle peut être facilement remuée au moyen d'une tige ou d'une pelle de fer comme une poudre légère et mobile. Lorsque la dessication est achevée, on mélange l'argile, encore chaude au moins à 300° centigrades, avec la paraffine fondue.

La paraffine blanchie au moyen de l'argile filtre plus vite, et l'hydrocarbure entraîné avec les résidus se récupère plus facilement et plus complètement qu'avec tout autre agent de blanchiment, noir animal, poudres décolorantes, etc.

Brevet L n° 4889.

Inscrit le 26 juin 1888. — Exposé le 14 février 1889.

Liqueur excitatrice pour les couples zinc-argent.

Par Ed. Liébert, à Berlin.

Objet du brevet :

Composition d'une liqueur excitatrice pour les piles zinc-argent, à électrodes d'argent en feuilles, consistant en un mélange de

Eau pure	100 parties.
Sulfate de zinc	12 à 20 parties.
Acide sulfurique	2 à 10 parties.
Chlorure de mercure	1 à 6 parties.

Le liquide peut être épaissi au besoin au moyen de gomme adragante.

Description :

Le liquide est composé comme il est dit plus haut. On peut employer soit le sublimé corrosif, soit le calomel; dans ce dernier cas, le résultat est moins bon.

Si l'on veut obtenir une pile sèche, on se sert du même liquide épaissi convenablement au moyen de gomme adragante ou d'une autre gomme résine appropriée.

Ce liquide excitateur a la proriété, lorsque le circuit est interrompu, de ne ronger ni le zinc, ni le chlorure d'argent. Lorsque le circuit est fermé, la quantité d'électricité produite est considérable et reste constante pendant très longtemps.

Brevet C n° 2682.

Inscrit le 12 septembre 1888. — Exposé le 4 février 1889.

Procédé pour préparer des sulfates alcalins et du sulfite de calcium avec les lessives de fabrication contenant des sulfites alcalins, au moyen de sulfate de calcium.

Par « Chemische fabrik Grünau », LANDSHOFF et MEYER, à Grünau.

Objet du brevet :

Voir le titre :

Description :

Nous traitons les lessives obtenues en saturant par l'acide sulfurique les produits de fusion de l'α ou du β-naphtol. Ces lessives, marquant de 20 à 30° Baumé, sont amenées dans un bac en bois muni d'agitateur et de conduits de vapeur. On les rend alcalines au moyen d'un lait de chaux et on les porte à une température voisine de l'ébullition.

On y fait arriver, en remuant continuellement et continuant à chauffer, une bouillie claire de sulfate de calcium, en quantité équivalente au sulfite alcalin qu'elles contiennent.

On se rend compte des progrès de la double décomposition en prélevant de temps à autre un échantillon.

Lorsque le sulfite est entièrement insolubilisé sous forme de sulfite de calcium, on laisse reposer, on décante les liqueurs claires et on passe les boues au filtre-presse ou à la turbine. La dissolution de sulfate, préalablement concentrée au besoin, est mise à cristalliser.

Brevet C n° 2683.

Inscrit le 12 septembre 1888. — Exposé le 4 février 1889.

Procédé pour préparer les combinaisons alcalines des phénols avec les sulfites ou les sulfates alcalins, au moyen de la chaux caustique.

Par CHEMISCHE FABRIK, à Grünau.

Objet du brevet :

Transformation du phénol, des divers crésols, de la résorcine, de l'α et du β-naphtol en leurs combinaisons alcalines en les traitant, à la température ordinaire ou à chaud, par des solutions aqueuses de sulfites ou de sulfates alcalins et par la chaux caustique.

Par le même procédé, nous obtenons les sels alcalins basiques des acides phénolmonosulfoniques, phénoldisulfoniques, oxybenzoïques et α ou β-naphtol-mono ou disulfoniques.

Description :

EXEMPLE I. — Nous dissolvons, dans un bac en bois, avec agitateur ;

β-naphtol	144 kilogrammes.
Sulfite de sodium cristallisé	126 —
Chaux éteinte (contenant environ 40 pour 100 CaO)	80 —
Eau	400 litres.

Nous chauffons au bouillon, puis nous jetons sur filtre et nous lavons la bouillie de sulfite de calcium, qui contient un peu de naphtolate, avec une solution étendue et chaude de sulfite de sodium qui ressert à une autre opération.

Au lieu du sulfite de sodium, on peut, pour l'opération ci-dessus, prendre :

Sulfate de sodium cristallisé	175 kilogrammes.

ou une lessive de fabrication contenant cette quantité de sulfate de sodium ou encore une lessive contenant l'équivalent de sodium à l'état de sulfite et de sulfate, telle que celle qu'on obtient dans la préparation des naphtols, de la résorcine, etc., après saturation, du produit de la fusion par l'acide sulfurique.

Exemple II. — De la même manière, nous obtiendrons le sel de sodium basique du naphtolmonosulfoconjugué provenant du traitement de 144 kilogrammes de naphtol, en prenant :

Sulfite de sodium cristallisé	230 kilogrammes.
Chaux éteinte	80 —

Exemple III. — Nous préparons une dissolution à 60° centigrades avec :

Phénol	300 kilogrammes.
Chaux éteinte	140 —
Eau	2000 litres.

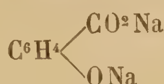
et nous ajoutons une dissolution saturée contenant :

Sulfite de sodium cristallisé	260 kilogrammes.
Ou sel de Glauber	350 —
Ou sulfate de potassium	200 —

Nous séparons par le filtre le phénate alcalin produit.

Nous opérons de même en remplaçant les 300 kilogrammes de phénol par 320 kilogrammes de crésols du goudron de houille (mélange des divers crésols isomériques).

Exemple IV. — On obtiendra une dissolution de salicylate basique de sodium :



en opérant comme précédemment avec les proportions :

Acide salicylique	138 kilogrammes.
Chaux éteinte (40 pour 100 CaO)	140 —
Sulfite de sodium cristallisé	260 —
Ou sel de Glauber	310 —
Eau	500 litres.

On porte à l'ébullition et on filtre.

Nous préparons ces dissolutions alcalines de phénols, soit dans le but de séparer ceux-ci de leurs impuretés insolubles dans les alcalis, et, dans ce cas, nous déplaçons les phénols à l'aide d'un acide minéral, ou bien nous nous servons de cette voie indirecte pour produire, au moyen du sulfate ou du sulfite alcalin, la soude caustique nécessaire pour la fabrication de ces composés, pour la fusion des naphtols de la résorcine, etc. ; en effet, il nous suffit de déplacer le phénol dissous par le gaz carbonique, et de caustifier ensuite la lessive carbonatée, comme il est indiqué dans l'ouvrage de Lunge (*Steinkohlentheer Industrie*, 3e édition, p. 326).

Le procédé peut d'ailleurs être appliqué à la préparation des carbonates alcalins; dans ce cas, le phénol employé, crésol, α ou β-naphtol, se retrouve et sert d'une opération à l'autre (1).

(1) Voir le *Moniteur scientifique*.

Brevet G n° 5117.

Inscrit le 20 novembre 1888. — Exposé le 28 janvier 1889.

Perfectionnement dans la préparation des sulfures de potassium et de sodium au moyen de sulfates correspondants.

Par H. Gossage et Th. Mathiesen, à Widness (Angleterre).

Objet du brevet :

Préparation des sulfures de sodium ou de potassium en chauffant les sulfates correspondants avec du charbon, du coke ou d'autres substances carbonées, avec le concours d'un agent chimique indifférent, tel que le chlorure de sodium, servant à diluer ou enrober le sulfure produit et à empêcher son action corrosive sur les parois du four à fusion.

Description :

Dans un four tournant ou tout autre four convenable, nous chargeons :

Sulfate de sodium	100 parties.
Charbon	50 —
Sel marin	31 —

La réduction du sulfate est très active; dans la règle, elle est complète au bout de 2 ou 3 heures. La conduite du feu ne diffère en rien de ce qu'elle est dans le procédé Leblanc.

La charge est refroidie, comme d'habitude, dans des wagonnets ouverts.

Les mêmes proportions servent pour la réduction du sulfate de potassium.

La composition moyenne du produit obtenu est pour 100 parties :

Mono-sulfure de sodium	35.1
Corbonate de sodium	9.8
Sulfate	2.1
Hyposulfite	1.4
Sel marin	19.2
Résidu insoluble (charbon)	32.2

Si l'on se propose de fabriquer le sulfure de sodium, on lessive le produit systématiquement à l'eau chaude; les liqueurs qui atteignent le poids spécifique 1.32 sont, après clarification, envoyées directement aux cristallisoirs.

Les eaux mères formées surtout de sel marin, de carbonate de sodium et des autres impuretés (hyposulfites, sulfate, etc.), servent à reprendre le produit d'une nouvelle réduction ou sont traitées à part.

Si l'on veut, au contraire, arriver au bicarbonate ou au sel de soude, on se servira du procédé décrit dans le brevet n° 41,985 qui permet de récupérer le soufre, soit en nature, soit sous forme de gaz sulfureux qui rentre dans la fabrication.

Brevet W n° 5770.

Inscrit le 7 décembre 1888. — Exposé le 28 janvier 1889.

Procédé pour blanchir les colles, gélatines et l'albumine du sang.

Par J. Widmer, à Wiesbaden.

Objet du brevet :

Procédé pour blanchir les colles, les gélatines et la fibrine ou albumine de sang, au moyen de la poudre de zinc et de l'acide oxalique.

Description :

En ajoutant à 100 kilogrammes de colle en solution concentrée et chaude, 1 kilogramme de poudre de zinc et 1 kilogramme d'acide oxalique et que l'on remue bien, tout en continuant à tenir la masse bien chaude, on obtient une gélatine plus incolore qu'il n'est possible de la préparer par aucun des moyens connus jusqu'ici.

La proportion des réactifs varie naturellement suivant le degré d'impureté de la colle que l'on traite, suivant la teinte que l'on veut obtenir.

Le procédé est identiquement le même pour l'albumine du sang; il faut, dans ce cas, maintenir la température de la liqueur au-dessous de 50° pour ne pas provoquer de coagulum.

Brevet B n° 9041.

Inscrit le 2 novembre 1888. — Exposé le 31 janvier 1889.

Procédé pour obtenir des alcaloïdes en combinant des radicaux d'acides organiques avec les éthers de l'ecgonine.

Par C.-F. BOEHRINGER und SOEHNE, à Waldhof, près Mannheim.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer des alcaloïdes en faisant agir à chaud les chlorures, bromures ou iodures des radicaux d'acides organiques, — tels que les acides phtalique, benzoïque, phénylacétique, valérianique, etc., — sur les éthers de l'ecgonine ou sur leurs sels et en isolant la cocaïne ou ceux de ses homologues ainsi obtenus au moyen des alcalis.

Description :

I. — *Préparation de l'éther ecgonineméthylique.* — Dans une dissolution, chauffée à 60° centigrades de :

Chlorhydrate d'ecgonine..............................	1 kilogramme.
Alcool méthylique absolu.............................	10 kilogrammes.

nous envoyons jusqu'à saturation du gaz chlorhydrique sec. Après 2 ou 3 heures, nous laissons refroidir et ajoutons :

Éther sulfurique fort..................................	10 kilogrammes.

Le chlorhydrate de méthyle-ecgonine cristallise tandis que l'ecgonine inattaquée reste dissoute. Les cristaux sont recueillis, lavés avec un peu d'éther et séchés.

Ce sel est peu soluble dans l'alcool absolu, l'éther, la benzine ou la ligroïne, très soluble dans l'eau. Les alcalis ne déplacent pas la méthyle-ecgonine des solutions aqueuses de son chlorhydrate; mais ils en amènent la saponification rapide avec formation d'ecgonine et d'alcool méthylique. Les acides provoquent à chaud le même dédoublement.

II. — *Transformation de la méthyle-ecgonine en cocaïne.* — Dans un matras de verre, on chauffe au bain-marie bouillant, jusqu'à ce qu'il cesse de se former du gaz chlorhydrique, un mélange de :

Chlorhydrate de méthyle-ecgonine..................	1 kilogramme.
Chlorure de benzoyle................................	1 —

Vers la fin, le contenu du matras est fondu en un liquide épais, homogène. On verse dans 10 litres d'eau froide. De l'acide benzoïque se sépare que l'on recueille sur filtre et qu'on lave à l'eau froide.

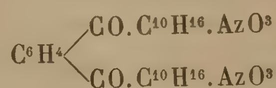
On déplace la cocaïne de la liqueur filtrée au moyen de soude caustique ou carbonatée. On lave, sèche et purifie.

Cette cocaïne artificielle offre *toutes les propriétés* de la cocaïne naturelle.

Les liqueurs mères évaporées à sec et le résidu extrait par l'alcool fort fournissent encore un peu d'ecgonine non transformée.

III. — *Préparation d'homologues de la cocaïne.* — On préparera comme en I l'éthyle-ecgonine que l'on transforme, de la manière indiquée au § II, en cocaéthyline ou *homococaïne.*

IV. — En chauffant pendant 5 à 6 heures, jusqu'à complet dégagement de gaz chlorhydrique, le chlorhydrate de méthyle-ecgonine avec le chlorure d'orthophtalyle, on obtient une masse demi-solide qui, divisée dans une dissolution de carbonate de sodium dans l'eau froide, fournit l'éther phtalylediecgonineméthylique :



$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CO.C^{10}H^{16}.AzO^3 \\ CO.C^{10}H^{16}.AzO^3 \end{array} \right.$$

sous forme d'une masse d'apparence résineuse. Celle-ci, dissoute dans l'alcool et traitée par une quantité équivalente d'acide bromhydrique, fournit de petits cristaux grenus de bromhydrate du nouvel alcaloïde.

L'alcaloïde libre est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Ses sels à acides minéraux se dissolvent facilement dans l'eau.

V. — On traite de même le chlorhydrate de méthyle-ecgonine par le chlorure d'isovaléryle. La réaction est vive; le dégagement de gaz chlorhydrique s'arrête au bout d'une demi-heure.

La masse fondue est versée dans l'eau chargée de sel de soude et l'éther isovaléryle-ecgonineméthylique se sépare à l'état d'huile. On le salifie par l'acide bromhydrique ou iodhydrique en liqueur alcoolique. Les deux sels cristallisent en feuillets bien développés.

Les sels à acides minéraux sont solubles dans l'eau; le ferrocyanure est peu soluble ainsi que l'alcaloïde libre : $C^5H^9O.C^{10}H^{16}AzO^3$.

VI. — Avec le chlorure de phénylacétyle, on obtient, de la même manière, une base huileuse :



$$C^4H^5.CH^2.CO.C^{10}H^{16}AzO^3,$$

dont l'iodhydrate cristallise en petits feuillets.

La base est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool. Ses sels à acides minéraux se dissolvent bien à l'eau.

Brevet L n° 4955.

Inscrit le 13 août 1888. — Exposé le 31 janvier 1889.

Procédé pour transformer les bases amorphes des feuilles de coca en ecgonine et benzoyleecgonine.

Par le docteur C. Libermann et F. Giesel, à Berlin et Braunschweig.

Objet du brevet :

1) Procédé pour préparer l'ecgonine en dédoublant, par l'action des acides, des alcalis, des terres alcalines ou de la vapeur d'eau sous pression, les bases amorphes obtenues lors de l'extraction de la cocaïne des feuilles de la coca ou de sa purification.

2) Procédé pour transformer en benzoyleecgonine l'ecgonine obtenue d'après le § 1, en traitant celle-ci par l'anhydride benzoïque ou le chlorure de benzoyle, en présence ou en l'absence d'eau.

Description :

On humecte des feuilles de coca avec de l'eau à 20 pour 100 de sel de soude, et l'on extrait à l'éther. Celui-ci dissout la cocaïne ainsi que les bases amorphes qui l'accompagnent. En agitant l'éther avec de l'acide chlorhydrique étendu, on fait passer la totalité des alcaloïdes en solution aqueuse. On les en déplace au moyen d'alcali carbonaté.

Le produit obtenu est ce que l'on appelle dans le commerce la cocaïne brute. La cocaïne y est accompagnée de quantités variables d'alcaloïdes amorphes.

En dissolvant ce produit dans l'alcool chaud, laissant refroidir, la cocaïne se sépare presque tout entière en cristaux, tandis que les alcaloïdes amorphes concomitants demeurent dans les liqueurs mères, d'où on les extrait par évaporation à sec.

Préparation de l'ecgonine.

Les bases amorphes de la coca se dédoublent assez facilement en ecgonine et acides organiques, le plus souvent aussi avec formation d'alcool méthylique. Le moyen le plus simple de provoquer ce dédoublement consiste à les chauffer avec de l'acide chlorhydrique. La quantité et la concentration de cet acide sont de peu d'importance. La réaction marche plus ou moins vite, voilà tout. Lorsqu'elle est achevée, on laisse refroidir, on sépare par le filtre les acides organiques formés et l'on évapore ensuite à siccité pour recueillir le chlorhydrate d'ecgonine.

Préparation de la benzoylecgonine.

On peut transformer cette ecgonine en dérivé benzoylé aussi bien par le chlorure de benzoyle que par l'anhydride benzoïque, à sec ou en présence d'un peu d'eau.

Une solution d'ecgonine saturée à chaud, contenant environ 2 parties d'ecgonine pour 1 partie d'eau, est additionnée d'un peu plus que la quantité théoriquement nécessaire d'anhydride benzoïque et chauffée pendant une demi-heure ou une heure en pleine ébullition. Pour éliminer l'acide benzoïque, on extrait la liqueur refroidie à l'éther froid. Déjà, par l'agitation, cette liqueur se prend en une bouillie de benzoylecgonine cristallisée. Des eaux mères on tire un peu d'ecgonine non transformée que l'on joint à une opération suivante.

Brevet B n° 8987.

Inscrit le 8 octobre 1888. — Exposé le 11 février 1889.

Procédé pour préparer les dérivés halogènalkylés de la cocaïne.

Par C.-F. Boehringer und Soehne, à Waldhof.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer les dérivés halogènalkylés de la cocaïne en faisant agir sur cet alcaloïde, à une température de 100° centigrades environ, les chlorures, bromures ou iodures des alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique, etc.

Description :

On chauffe en vase clos, pendant deux heures, à 100° centigrades :

Cocaïne	30 parties.
Iodure de méthyle	14 à 15 parties.

Il se forme l'iodométhylate de cocaïne, en feuillets solubles dans l'alcool fort, fusibles à 164°, de la formule :



$$C^{17}H^{21}AzO^{4}.CH^{3}I.$$

En les mettant en suspension dans l'eau et agitant avec du chlorure d'argent, on les transforme en chlorométhylate :



$$C^{17}H^{21}AzO^4 . CH^3Cl.$$

Celui-ci se sépare, par l'addition d'éther à sa solution dans l'alcool fort, en cristaux blancs fusibles à 152°,5.

Le bromométhylate obtenu par l'union directe du bromure de méthyle avec la cocaïne cristallise dans l'alcool en feuillets blancs.

Brevet B n° 9155.

Inscrit le 15 décembre 1888. — Exposé le 11 février 1889.

Procédé pour préparer des dérivés oxydés de la benzoylecgonine et de l'ecgonine, dénommés acides cocaylebenzoyleoxyacétique et cocayleoxyacétique.

Par C.-F. Boehringer und Soehne, à Waldhof.

Objet du brevet :

Voir le titre :

Description :

Exemple I. — Nous oxydons avec précaution, avec 69 parties de permanganate de potasse, 50 parties de benzoylecgonine dissoute dans l'eau pure ou dans l'eau contenant du carbonate de sodium. L'oxydation achevée, on détruit l'excès de permanganate avec de l'alcool, on sépare le bioxyde de manganèse par le filtre et l'on évapore à siccité la liqueur légèrement acidulée au préalable par l'acide chlorhydrique.

Le résidu est extrait à l'alcool absolu, qui dissout le chlorhydrate de l'acide cocaylebenzoyleoxyacétique, fusible à 217-218°.

Lorsque la liqueur chlorhydrique est additionnée d'ammoniaque puis concentrée avec précaution, l'acide cocaylebenzoyleoxyacétique se sépare directement.

Cet acide ou ses sels étant dissous dans un alcool et traité par l'acide chlorhydrique, il se forme des éthers correspondants. Les éthers méthylique et éthylique sont liquides. L'éther propylique est solide et fond vers 56-58°. Tous ces dérivés fournissent avec les acides, notamment les acides halogénés, des sels bien cristallisés.

Exemple II. — On oxyde avec précaution, en agitant sans cesse, 6 parties d'ecgonine dissoute dans 1500 parties d'eau et additionnée ou non de sel de soude avec 27 parties de permanganate de potassium dans 900 parties d'eau. On extrait, comme dans l'exemple I, le chlorhydrate de l'acide cocayleoxyacétique. Celui-ci reste quelquefois à l'état d'huile, d'autres fois il se concrète. On l'obtient cristallisé en additionnant sa solution dans l'alcool méthylique avec de l'éther.

L'acide libre est extrêmement soluble dans l'eau; il cristallise en longues aiguilles de la formule $C^8H^{13}AzO^3$. Son sel chloraurique est très caractéristique; on l'obtient en brillantes aiguilles jaunes contenant de l'eau et qui fondent à 211°.

Cet acide peut s'obtenir en saponifiant l'acide benzoylecocayleoxyacétique obtenu suivant l'exemple I, au moyen des acides, des alcalis, des terres alcalines, des carbonates alcalins ou autres agents analogues.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES.

Brevet D n° 3498.

Inscrit le 4 juillet 1888. — Exposé le 7 janvier 1889.

Procédé pour teindre et peindre les étoffes.

Par Ch. et H. Dratz, à Bruxelles.

Objet du brevet :

Procédé pour appliquer les couleurs sur les étoffes, consistant à amener les bains de couleur à la température de l'ébullition en les traitant en vase clos par un jet de vapeur à haute pression, de manière que ces liquides s'échappent avec force lorsqu'on ouvre un robinet; ce filet de liquide est pulvérisé par sa rencontre avec un jet de vapeur et la dissolution colorante arrive, en brouillard, sur l'étoffe mue plus ou moins vite par un système de rouleaux.

Description :

Notre invention est caractérisée par l'ensemble des trois conditions suivantes :

1) La force avec laquelle se trouve projeté le jet de liqueur colorée provenant de la pression de la vapeur qui surmonte cette liqueur dans le récipient clos.

2) L'union intime du tissu avec les molécules de liqueur colorante, résultant à la fois de la température élevée de cette liqueur et de la force avec laquelle elle est projetée sur le tissu.

3) La pénétration de la liqueur colorante dans les pores les plus déliés de la fibre provenant de l'extrême état de division résultant du vaporisage.

Brevet D n° 3634.

Inscrit le 28 novembre 1888. — Exposé le 7 janvier 1889.

Perfectionnement dans la préparation des couleurs bleues dérivées des diamines substituées et des corps nitrosés.

Par L. Durand et Huguenin, à Bâle.

Objet du brevet :

Perfectionnement dans la préparation des couleurs brevetées par notre patente D.R.P. n° 40886, consistant dans le remplacement des naphtylènediamines substituées par les dérivés correspondants de la métaphénylènediamine, que l'on combine, comme il est dit dans le brevet principal, avec les dérivés nitrosés des anilines mono ou di-alkylées.

Description :

On emploie :

Diphénylemétaphénylènediamine	26	kilogrammes.
Alcool	100	—
Chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline	55	—

On détermine la réaction en chauffant doucement. Lorsque tout le composé nitrosé est transformé, on distille à sec.

Le résidu à éclat bronzé, repris par l'eau, donne une solution concentrée du nouveau pigment que l'on déplace par le sel marin avec ou sans chlorure de zinc. Cette matière colorante est bien soluble dans l'eau et dans l'alcool. Les nuances qu'elle produit sur les fibres sont bien solides à la lumière, au savon, et virent peu sous l'influence des acides ou des alcalis.

On obtient une couleur bleue analogue avec :

Ditolyle-métaphénylènediamine	28 kilogrammes.
Acide acétique cristallisable	90 —
Chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline	50 —

En diminuant, dans ces recettes, la quantité du dérivé nitrosé, les pigments obtenus sont de nuances plus rougeâtres.

Brevet C n° 2654.

Inscrit le 6 août 1888. — Exposé le 7 janvier 1889.

Méthode pour préparer des combinaisons hydrazoïques.

Par le docteur Th. Curtius, à Erlangen.

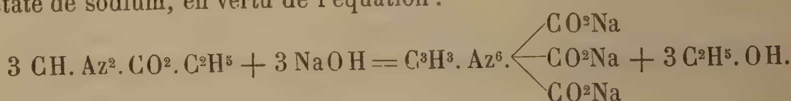
Objet du brevet :

1° Préparation de sels du diamide (hydrazine) au moyen des éthers diazoacétiques que l'on transforme, par un alcali caustique, en acide triazoacétique ou en triazoacétates qui, sous l'influence d'un acide, donnent un sel d'hydrazine.

2° Purification des sels d'hydrazine obtenus, suivant le § 1, par leur combinaison avec une aldéhyde puis par dédoublement, au moyen d'un acide, de la combinaison aldéhyde-hydrazinique formée.

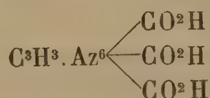
Description :

On chauffe à 100° une lessive caustique concentrée formée, par exemple, de 2 parties de soude caustique et de 3 parties d'eau. On y fait arriver, en remuant constamment, l'éther diazoacétique $CH.Az^2.CO^2.C^2H^5$, et on laisse en digestion aussi longtemps que l'odeur de l'éther diazoacétique n'a pas disparu. Il se forme, dans ces circonstances, du triazoacétate de sodium, en vertu de l'équation :



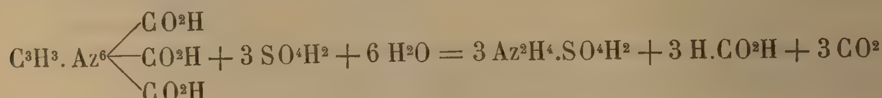
$$3\,CH.Az^2.CO^2.C^2H^5 + 3\,NaOH = C^3H^3.Az^6.\begin{cases} CO^2Na \\ CO^2Na \\ CO^2Na \end{cases} + 3\,C^2H^5.OH.$$

On reprend maintenant par 15 kilogrammes d'alcool à 90 centièmes par kilogramme d'éther mis en réaction; le triazoacétate reste comme résidu; on le recueille et on le lave à la trompe. En le délayant dans 4 kil. 500 d'acide sulfurique dilué (1 partie d'acide, 2 parties d'eau), on en déplace l'acide triazoacétique, en cristaux jaunes, fondant à 151° :



$$C^3H^3.Az^6\begin{cases} CO^2H \\ CO^2H \\ CO^2H \end{cases}$$

En faisant bouillir cet acide avec son poids d'acide sulfurique étendu de huit fois son poids d'eau, on obtient, en vertu de l'équation :



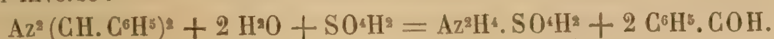
$$C^3H^3.Az^6\begin{cases} CO^2H \\ CO^2H \\ CO^2H \end{cases} + 3\,SO^4H^2 + 6\,H^2O = 3\,Az^2H^4.SO^4H^2 + 3\,H.CO^2H + 3\,CO^2$$

et, en quantité théorique, le sulfate d'hydrazine peu soluble. La plus grande partie de ce sel se sépare; pour récupérer celui qui reste dans les eaux mères, fussent celles-ci fort étendues et impures, on les agite avec de l'essence d'amandes amères qui, en s'unissant à l'hydrazine, forme la benzalazine $Az^2(CH.C^6H^5)^2$, composé tout à fait insoluble, fusible à 93°. On a :



$$Az^2H^4.SO^4H^2 + 2\,C^6H^5.COH = Az^2(CH.C^6H^5)^2 + 2\,H^2O + SO^4H^2.$$

Il suffit de faire bouillir ce dérivé aldéhydique avec de l'acide sulfurique dilué pour le scinder de nouveau en sel d'hydrazine et en essence d'amandes amères, en raison de l'équation inverse :



$$Az^2(CH.C^6H^5)^2 + 2\,H^2O + SO^4H^2 = Az^2H^4.SO^4H^2 + 2\,C^6H^5.COH.$$

Brevet G n° 5138.

Inscrit le 1er décembre 1888. — Exposé le 21 janvier 1889.

Couleurs azoïques jaunes et orangées dérivées de l'éthylènediphénylediamine et de l'éthylène diorthotolylediamine.

GESELLSCHAFT FUR CHEMISCHE INDUSTRIE, à Bâle.

Objet du brevet :

1° Procédé pour préparer des couleurs azoïques teignant le coton directement en combinant 1 molécule d'éthylènediphénylediamine avec 2 molécules de diazodérivé préparé avec l'une des amines sulfoconjuguées suivantes :

Acide sulfanilique.
— métasulfanilique (amidophénylemétasulfonique).
— métamidobenzoïque.
— orthotoluidinesulfonique.
— paratoluidinesulfonique.
— xylidinesulfonique.
— amidoazobenzolmonosulfonique.
— naphtionique.
— β-naphtylamine-δ-monosulfonique.
— β-naphtylaminemonosulfonique de Broenner.

2° Procédé pour préparer des couleurs azoïques teignant directement le coton en combinant 1 molecule d'éthylènediorthotolylediamine avec 2 molécules de diazodérivé de l'un des acides amidosulfoniques énumérés au § 1.

3° Procédé pour préparer des couleurs azoïques coton, en combinant 1 molécule d'éthylènediéthylediphénylediamine ou d'éthylènediméthylediorthotolylediamine, avec 2 molécules d'acide paradiazobenzolsulfonique (dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique).

Description :

Les deux pages de description ne contiennent aucune indication qu'il soit utile de reproduire.

Brevet C n° 2643.

Inscrit le 23 juillet 1888. — Exposé le 14 janvier 1889.

Préparation de nouveaux pigments pour la teinture et l'impression.

Par « THE CLAYTON ANILINE COMPANY LIMITED », à Clayton, près Manchester.

Objet du brevet :

Combinaisons azoïques obtenues en diazotant la primuline, combinant le dérivé avec un phénol et traitant le produit obtenu par le bisulfite de sodium.

Description :

La primuline traitée par l'acide nitreux se transforme en un diazodérivé capable de s'unir aux amines ou aux phénols. Les pigments ainsi formés sont à peu près insolubles dans l'eau. Pour rendre solubles ceux qui dérivent des phénols, il suffit d'en former les

dérivés bisulfitiques, ce que l'on obtient très facilement en les chauffant avec une solution concentrée de bisulfite de sodium.

Les tissus étant imprégnés d'une solution bisulfitique laissent, au vaporisage, la couleur se déposer en contact intime avec la fibre, sans forme insoluble.

Exemple de préparation. — Soit à préparer le dérivé avec le β-naphtol. On prépare la liqueur diazoïque avec :

Primuline	30	kilogrammes.
Eau	300	—
Acide chlorhydrique	40	—
Nitrite de sodium	7	—

et on la coule sur une dissolution en soude étendue de :

β-naphtol	15 kilogrammes.

Il faut maintenir la liqueur bien refroidie en continuelle agitation. Le pigment se sépare aussitôt. On le recueille, lave et sèche.

Pour le solubiliser on en chauffe 20 kilogrammes avec 50 kilogrammes de solution de bisulfite de sodium à 30° Baumé jusqu'à ce que la liqueur étendue d'eau reste limpide. On précipite la combinaison bisulfitique par le sel, sous forme d'une poudre jaune, devenant brune à la dessiccation.

Brevet F n° 3820.

Inscrit le 5 octobre 1888. — Exposé le 17 janvier 1889.

Procédé pour préparer des azoïques teignant la laine directement en noir.

Par Farbenfabriken, anciennement Friedr. Bayer et Ce, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Préparation de couleurs azoïques noires pour laine en combinant avec la phényle-α-naphtylamine et la tolyle-α-naphtylamine, les diazodérivés des amido-azoïques, obtenus par l'union de l'α-naphtylamine avec les diazodérivés des acides disulfoniques de l'aniline, de la toluidine, de la β-naphtylamine et de l'acide amidonaphtaline-azobenzolmonosulfonique sulfoconjugué à nouveau.

Description :

On déplace par le sel le diazodérivé de la combinaison amido-azoïque et on le porte dans une solution alcoolique de phényle ou de tolyle-α-naphtylamine. Après 24 heures de repos, on chauffe doucement, on recueille sur filtre la matière colorante formée, on la dissout dans une lessive alcaline, on déplace par le sel marin et on sèche.

Suit la description plus circonstanciée de la préparation de l'un de ces azoïques, que nous pensons superflu de reproduire.

Brevet E n° 2318.

Inscrit le 15 septembre 1888. — Exposé le 28 janvier 1889.

Procédé pour préparer un acide naphtylamine-α-β-disulfonique et un acide naphtol-α-β-disulfonique correspondant.

Objets du brevet :

1°) Procédé pour obtenir un nouvel acide naphtaline-α-β-disulfonique nitré, en traitant par l'acide nitrique, soit un sel sec de cet acide (du brevet D. R. P. 45229), soit directement la solution sulfurique de cet acide. Par réduction en milieu acide ou

alcalin, au moyen du zinc ou du fer, on obtient un nouvel acide naphtylamine-α-β-disulfonique.

2°) Procédé pour transformer l'acide naphtylamine-α-β-disulfonique, préparé suivant le § 1 en un naphtol sulfoconjugué correspondant par l'ébullition de son diazo-dérivé avec de l'eau.

Description :

On peut nitrer, soit en faisant agir l'acide nitrique sur un sel sec de la naphtylamine-disulfonique de notre brevet n° 45229 (1), soit en ajoutant simplement à la solution sulfurique, telle qu'on l'obtient dans la préparation de cet acide, la quantité d'acide théoriquement nécessaire.

Pratiquement nous traitons 50 kilogrammes de β-naphtalinemonosulfonate de sodium par 125 à 150 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 20 pour 100 d'anhydride, en achevant l'opération au bain-marie. Dans la liqueur refroidie à 10°-15° centigrades, nous faisons arriver doucement 22 kilogr. 500 d'acide nitrique fumant, $d = 1.40$, de manière que la température ne s'élève pas au-dessus de 20° à 25°. Après deux heures environ, la nitration est achevée. On isole l'acide nitrosulfonique suivant les méthodes habituelles. Les sels alcalins cristallisent bien ; le sel potassique est assez peu soluble dans l'eau et il est insoluble dans l'eau contenant de la lessive de potasse en excès. Il cristallise dans l'eau en aiguilles déliées, jaunes. Le sel sodique affecte la même forme.

Pour préparer l'acide amidodisulfonique, probablement une β-naphtylaminedisulfoconjuguée, on réduit en milieu alcalin ou acide, au fer, au zinc, etc. Une réaction qui différencie cet acide naphtylaminesulfonique de tous ceux aujourd'hui connus, c'est que son dérivé diazoïque, bouilli en solution nitrique étendue, ne fournit pas de colorant jaune.

Les azoïques que l'on en dérive diffèrent d'ailleurs de ceux que l'on prépare avec les acides α ou β-naphtylaminedisulfoniques connus. Le produit obtenu en le combinant au tétrazodiphényle présente le caractère bien tranché des azoïques du β-naphtol : de sa dissolution aqueuse chaude, colorée en violet, le pigment se sépare, par le refroidissement, en flocons bleus.

Pratiquement nous obtenons l'acide amidodisulfonique en étendant le produit brut de la nitration (la solution sulfurique après traitement à l'acide nitrique) de 5 à 10 fois son volume d'eau, neutralisant une partie de l'acide sulfurique avec un lait de chaux, filtrant pour séparer le gypse et traitant la liqueur par des copeaux de fer ou par la poudre de zinc. La réduction achevée, on peut traiter par la chaux, puis transformer le sel calcique en sel de sodium.

En reprenant celui-ci par l'eau acidulée, on fait cristalliser le sel sodique acide, peu soluble, en aiguilles blanches.

L'acide amidé libre, obtenu en décomposant son sel de plomb ou de cuivre par l'hydrogène sulfuré, est en belles aiguilles incolores.

Le sel potassique acide est peu soluble dans l'eau, comme le sel de sodium. Celui-ci cristallise avec 2 molécules d'eau, dont l'une s'en va vers 100°, l'autre seulement au-dessus de 150°.

Le sel de baryum est en aiguilles microscopiques, à 2 molécules d'eau.

Le sel de cuivre se présente comme le précédent. Sa couleur est rouge brique. Il est très peu soluble dans l'eau.

Les sels de zinc et de plomb sont bien solubles.

L'acide naphtylamine-α-β-disulfonique s'unit assez malaisément avec les diazo et détrazo-dérivés.

Son dérivé diazoïque est en fines aiguilles soyeuses. Comme il ne donne pas de jaune par ébullition avec l'acide nitrique dilué bouillant, nous considérons notre nouvel

(1) *Moniteur scientifique.*

acide comme un dérivé de la β-naphtylamine. Le tableau suivant fait ressortir les différences de propriété qu'il présente avec les acides β-naphtylaminedisulfoniques connus :

	POINT DE FUSION de la dichloro naphtaline correspondant à la disulfonaphtaline.	SITUATION des GROUPES SULFONIQUES.	ACIDE NAPHTOLDISULFONIQUE que l'on en dérive.
Acide β-naphtylaminedisulfonique de Freund (brevet 27346)......	114° (Ebert et Merz)... 135° (Cleve)..........	β-β (Weinberg)........	?
Acide β-napthylaminedisulfonique de Cassella (brevet 35019)......	?	....	Naphtoldisulfonique G.
Nouvel acide β-naphtylaminedisulfonique....	48°	α-β (Erdmann et Kirschhoff)............	Naphtol-α-β-disulfonique.

Acide naphtoldisulfonique. — Nous dissolvons :

Sel de sodium, acide de l'acide amidonaphthalinedisulfonique.	36 kilogrammes.
Eau..	500 —
Soude caustique....................................	4 à 5 —

Nous ajoutons successivement, en remuant et refroidissant bien :

Acide sulfurique concentré..........................	20 kilogrammes.
Nitrite de sodium......................................	7 —
Dans eau..	75 —

On porte alors peu à peu jusqu'à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'azote. Par le refroidissement de la liqueur, le sel acide de sodium du nouvel acide naphtoldisulfonique cristallise en longues aiguilles incolores. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide. Il cristallise avec trois molécules d'eau qu'il perd à 110° environ et qu'il reprend si on le laisse exposé à l'air humide.

Le sel de baryum est aussi peu soluble dans l'eau froide ; il cristallise en aiguilles allongées.

L'acide libre, déplacé par l'acide sulfurique du sel barytique, est en aiguilles blanches, soyeuses, fondant à 241° centigrades.

Les combinaisons de ce nouveau sulfonaphtol avec les diazo et les tétrazodérivés offrent un grand intérêt pratique.

C'est ainsi par exemple qu'avec le chlorure de diazobenzol on prépare un orangé que les acides n'altèrent pas, ce qui, soit dit en passant, est encore un caractère propre aux dérivés β de la naphtaline. La nuance est intermédiaire entre celles des azoïques correspondants des acides β-naphtol-disulfoniques connus : moins rouge que celle du bisulfonaphtol R, moins jaunâtre que celle du bisulfonaphtol G. Notre bisulfonaphtol se distingue encore des deux précédents parce qu'il fournit avec le tétrazodiphényle une combinaison intermédiaire insoluble et parce que la matière colorante obtenue avec une molécule de tétrazodiphényle et deux molécules de ce bisulfonaphtol, est insoluble dans les lessives étendues et froides de carbonates alcalins, caractère qu'elle partage avec la couleur analogue préparée avec l'acide de Schaeffer : les pigments correspondants des acides naphtoldisulfoniques G et R se dissolvent en rouge dans les lessives d'alcalis carbonatés froides.

Brevet G n° 5161.

Inscrit le 14 décembre 1888. — Exposé le 4 février 1889.

Procédé pour préparer le β-δ-amidonaphtol.

Par Gesellschaft fur Chemische Industrie, à Bâle.

Objet du brevet :

Procédé pour obtenir un β-δ-amidonaphtol consistant à traiter l'acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique par les alcalis fondant à 260°-300°, suivant la même méthode que nous avons appliquée, dans notre brevet numéro 44792, à la fabrication d'un amidophénol avec l'acide méta-amidobenzolsulfonique.

Description :

Dans un mélange fondu à 260° centigrades de 2 kilogrammes de soude caustique solide et 2 kilogrammes d'eau, nous introduisons peu à peu 1 kilogramme de β-naphtylamine-δ-monosulfonate de sodium bien desséché. On chauffe pendant 2 à 3 heures entre 260° et 300°.

La masse refroidie est pulvérisée et dissoute dans 7 litres d'eau chaude. Après avoir partiellement neutralisé par l'acide chlorhydrique, on sépare par le filtre les produits goudronneux qui se déposent. On acidule alors franchement pour filtrer une seconde fois, évaporer à cristallisation et provoquer enfin la séparation du nouveau naphtol amidé en neutralisant avec précaution par le sel de soude.

Le β-δ-amidonaphtol se dissout indifféremment dans les acides ou les alcalis étendus; il est peu soluble dans l'eau, aisément soluble dans l'éther et l'alcool. Il se sépare de ce dernier véhicule en aiguilles blanches concentriquement groupées.

Lorsqu'on le chauffe, il s'affaisse vers 200° et sublime en se décomposant partiellement.

Nous employons ce composé à la préparation de matières colorantes.

Brevet F n° 3869.

Inscrit le 10 novembre 1888. — Exposé le 14 février 1889.

Procédé pour préparer des couleurs du genre des indulines.

Par Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst-sur-Mein.

Objets du brevet :

1) Procédé de préparation de matières colorantes consistant à faire agir un sel de l'amidoazobenzol, notamment le chlorhydrate, sur la diméthylaniline, la monométhylaniline, la diéthylaniline, la monoéthylaniline.

2) Procédé de préparation de matières colorantes consistant à faire agir un sel de l'amidoazobenzol, notamment le chlorhydrate, sur du chlorhydrate de diméthylaniline ou sur un mélange de ce chlorhydrate avec de la diméthylaniline en excès.

Description :

Exemple I. — Dans une marmite émaillée avec agitateur on mélange :

Chlorhydrate d'amidoazobenzol	15 kilogrammes.
Diméthylaniline	20 —

On chauffe doucement jusque vers 150°. Déjà à 110°, la réaction se manifeste et vers 130° elle devient assez vive, de telle sorte qu'il faut conduire le feu avec précaution pour éviter que la température de 150° ne soit dépassée. La masse, jaune au début, vire au vert foncé et enfin au bleu violet.

Lorsque l'on n'observe plus de réaction à 150°, on verse le produit dans de l'acide

chlorhydrique étendu (1-3), et l'on remue pour dissoudre l'excès de diméthylaniline, en ajoutant un peu de chlorure de zinc et de sel marin pour empêcher la matière colorante de se dissoudre en même temps. Après quelques heures de contact, on filtre et on exprime.

Les liquides mères sont traités pour séparer la diméthylaniline contenue et le produit resté sur filtre est dissous dans l'eau chaude aiguisée d'un peu d'acide chlorhydrique.

La matière colorante est déplacée par le sel; comme elle perd en partie sa solubilité par la dessiccation, il est avantageux de la conserver et de la vendre en pâte. Elle teint le coton en bleu violacé.

On obtient de même les indulines dérivées de la monométhylaniline, de la diéthylaniline et de la monoéthylaniline.

Exemple II. — On charge :

Chlorhydrate d'amidoazobenzol........................	15 kilogrammes.
Chlorhydrate de diméthylaniline........................	26 —

Dans ces conditions, la réaction est difficile à modérer et presque toujours on dépasse la température de 150-160°; la masse s'échauffe et atteint 180° et plus; il se forme alors des couleurs moins belles. Aussi nous trouvons préférable de diluer le chlorhydrate de diméthylaniline dans un excès d'aniline et d'employer un mélange composé de :

Chlorhydrate d'amidoazobenzol........................	15 kilogrammes.
Chlorhydrate de diméthylaniline........................	17 —
Diméthylaniline........................	23 —

On conduit la réaction comme dans l'exemple 1. Le produit est un gris verdâtre, soluble dans l'eau et teignant bien le coton.

Brevet B n° 9222.

Inscrit le 12 janvier 1889. — Exposé le 14 février 1889.

Couleurs disazoïques dérivées de la diamidodiphénylurée.

Par Badische anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer des couleurs disazoïques jaunes teignant le coton sans mordant consistant à unir le tétrazodérivé de la diamidodiphénylurée avec l'acide salicylique, à raison de 1 molécule du premier pour 2 molécules du second.

Description :

Les couleurs disazoïques que l'on prépare d'après notre demande de brevet numéro 8887, par l'action du gaz phosgène sur combinaisons amidoazoïques, peuvent également être obtenues en unissant le tétrazodérivé de la diamidodiphénylurée (1) avec les phénols correspondants.

Par exemple, pour obtenir le jaune coton que nous avons préparé par l'action du gaz phosgène sur l'acide amidoazobenzolazosalicylique, on préparera une liqueur tétrazoïque avec :

Diamidodiphénylurée........................	10 kilogrammes.
Acide chlorhydrique à 20° Baumé........................	30 —
Eau........................	100 —
Glace........................	200 —
Nitrite de sodium........................	7 —
Dissous dans eau........................	30 litres.

(1) *Berichte*, t. 10, p. 1297.

La combinaison tétrazoïque se sépare en partie. Après 5 heures de contact, on fait couler la masse dans une dissolution de :

Acide salicylique	13	kilogrammes.
Eau	100	—
Soude caustique à 40° Baumé	25	—
Glace	100	—

La matière colorante se forme peu à peu ; il faut environ trois jours de contact à la température ordinaire pour qu'elle soit achevée.

On la recueille sur filtre et on la fait recristalliser dans 200 litres d'eau contenant 10 pour 100 de sel de soude.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 18 mars. — Sur la fixation de l'azote dans les oxydations lentes. Note de M. Berthelot.

« En poursuivant mes expériences sur la fixation de l'azote par la terre et les végétaux, je me suis demandé si cette fixation ne pourrait pas avoir lieu à froid, pendant le cours de l'oxydation lente de certains principes immédiats, et spécialement de ceux qui donnent naissance à ces oxydes intermédiaires, doués de propriétés mixtes, à la fois oxydants et oxydables, qui fixent l'oxygène libre d'une manière transitoire, pour le transmettre ensuite, et d'une façon presque indéfinie, à d'autres corps susceptibles d'une oxydation définitive. Tels sont l'éther ordinaire, l'essence de térébenthine, divers carbures aromatiques, l'acide oléique, certains aldéhydes, etc., tous corps capables d'oxyder l'indigo, de blanchir les matières colorantes, etc.; en un mot, de produire ces effets que Schœnbein, qui les avait découverts, attribuait à l'ozone.

« En fait, si l'on examine un échantillon de vieil éther, conservé dans des flacons incomplètement remplis pendant plusieurs mois ou plusieurs années, il est facile de constater,— le fait est bien connu, — que cet éther possède des propriétés oxydantes, à l'égard de l'iodure de potassium, par exemple. Si on l'agite avec de l'eau, cette eau se charge d'eau oxygénée, reconnaissable ensuite par l'action d'une trace d'acide chromique, qui développe la coloration bleue de l'acide perchromique, isolable lui-même par l'éther. Mais cette eau oxygénée ne préexiste pas dans l'éther anhydre; elle dérive, comme je l'ai prouvé, d'un autre principe, le peroxyde d'éthyle ($2\ C^8H^{10}O^2 + O^2$), composé que j'ai isolé, après l'avoir préparé par l'action directe et immédiate de l'ozone, et dont j'ai étudié les réactions. L'oxygène ordinaire l'engendre également, mais lentement.

« Ce n'est pas le seul produit que l'on puisse dériver de l'éther oxydé sous l'influence de l'air et de la lumière.

« J'ai cherché également si l'oxydation de l'essence de térébenthine (récemment rectifiée) détermine la fixation de l'azote. Mais, dans ce cas, il ne m'a pas été possible de recourir aux réactions colorantes caractéristiques de l'acide azotique, parce que les produits, solubles dans l'eau de l'oxydation de l'essence développent au contact de l'acide sulfurique concentré une coloration jaune intense, qui masque tout, et il ne s'est pas formé d'ammoniaque libre. Quant à l'azote combiné, la dose en a été trouvée (par l'action de la chaux sodée au rouge, avec 25 grammes d'essence), voisine de 0 milligr. 2, c'est-à-dire douteuse ; l'essence rectifiée récemment en fournissait à peu près autant.

« Mêmes difficultés avec le mésitylène, l'essence d'amandes amères et l'acide oléique ; en tout cas, l'acide azotique, s'il se forme dans l'oxydation de ces substances, ne surpasserait pas la dose observée avec l'éther.

« A cette occasion, j'ai encore soumis à un nouvel examen l'oxydation lente du fer,

pour vérifier s'il y a fixation de l'azote sous forme d'ammoniaque; opinion tour à tour affirmée et réfutée par divers observateurs. 2 gr. 70 de fil de clavecin et 10 centimètres cubes d'eau pure, abandonnés dans un flacon de 2 litres hermétiquement clos, de façon à se mettre à l'abri des gaz atmosphériques, du 19 mai au 9 juillet, ont fourni ensuite : $AzH^3 = 0$ milligr. 16.

« 4 gr. 05 du même fil, abandonnés de même avec 50 centimètres cubes d'eau et 1 gramme de chlorure de sodium, condition où l'oxydation est plus active, ont fourni : $AzH^3 = 0$ milligr. 6.

« Craignant que ces traces ne fussent dues à quelque impureté superficielle, j'ai changé l'eau et versé encore, sur ce qui restait du second échantillon de fer, 50 centimètres cubes d'eau et 1 gramme de chlorure de sodium. Cette fois j'ai obtenu : 0 milligr. 3 AzH^3. Ces doses sont trop minimes pour qu'il soit permis d'en conclure qu'il y a formation d'ammoniaque dans l'oxydation du fer humide : le doute est d'autant plus permis que le fer renferme d'ordinaire des traces d'azote combiné. »

— Sur la chaleur de formation de l'hydrogène antimonié. Note de MM. Berthelot et P. Petit.

— Sur les tentatives d'explication mécanique des principes de la thermodynamique. Note de M. H. Poincaré.

— Expériences et considérations sur le mode d'emploi des phénomènes de la succion de l'eau à contre-courant agissant sur des régulateurs. Note de M. Anatole de Caligny.

— M. le général Menabrea, présent à la séance précédente, s'associe à l'éloge fait de M. *Genocchi* par M. Hermite, qu'il remercie de l'hommage rendu à la mémoire de cet éminent géomètre.

Malgré quelques divergences d'opinions scientifiques, il n'a jamais cessé de professer la plus haute estime pour M. Genocchi, tant à cause de ses vastes connaissances que de la dignité de son caractère.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de commissions de prix, chargées de juger les concours de l'année 1889.

— M. Ernest Fournier soumet au jugement de l'Académie un mémoire intitulé « Cyclones et typhons; prévisions certaines sur la marche, la force et la durée de l'ouragan ». (Commissaires : MM. Cornu, Mascart, de Jonquières.)

— M. Dyonnet adresse une note relative au traitement du choléra. Renvoi à la commission).

— Sur certaines expressions quadruplement périodiques dépendant de deux variables. Note de M. E. Picard, présentée par M. Hermite.

— Sur le mouvement d'un point matériel sur une sphère. Note de M. Gustave Kobb, présentée par M. Hermite.

— Sur l'équilibre d'élasticité des voûtes en arc de cercle. Note de M. Ribière, présentée par M. Sarrau.

— Sur un moyen d'illuminer un jet d'eau parabolique de grande dimension. Note de M. Bechmann, présentée par M. Troost. « L'installation de la grande pièce d'eau lumineuse du Champ-de-Mars, pour l'Exposition universelle de 1889, comportait l'éclairage de plusieurs jets d'eau paraboliques, de grande dimension. Pour le réaliser, on comptait employer la disposition décrite dès 1841 par M. D. Colladon (Voir aux *Comptes rendus*, tome XV, p. 800), et si souvent reproduite depuis. Dans cette disposition, la veine liquide s'échappe d'un orifice circulaire, percé dans l'une des faces verticales d'un réservoir parallélipipédique; elle est éclairée intérieurement par un faisceau lumineux convergent, fourni par une lentille enchâssée dans la face opposée du réservoir.

« Mais, quand on voulut tenter d'obtenir les mêmes effets avec une veine liquide *de plus grand diamètre* et *de plus grande amplitude*, on constata que l'eau ne s'éclairait que

sur une longueur de 1 mètre à peine; cette longueur diminuait à mesure qu'on augmentait l'amplitude ou la section du jet. On eut alors l'idée de remplacer le jet plein par un jet creux, dans lequel la lumière pénétrerait *sans avoir à traverser l'eau du réservoir lui-même.*

« Ce dispositif a été réalisé au moyen de deux troncs de cône métalliques, emboîtés l'un dans l'autre et portant des prolongements de forme cylindrique. L'eau, en pression, est amenée, par le tuyau d'alimentation, dans l'espace intermédiaire, et sort ainsi par un orifice annulaire, en donnant naissance à une veine creuse. Les rayons de lumière sont fournis par un foyer placé derrière l'appareil; après avoir traversé librement le tronc de cône intérieur, ils se réfléchissent sur la paroi interne de la veine.

« Le diamètre du jet a pu être porté jusqu'à $0^{m},22$, et l'illumination a pu être obtenue sur une hauteur de $4^{m},50$. La lame d'eau qui s'échappe de l'orifice annulaire peut d'ailleurs être extrêmement mince : on l'a réduite à 3 millimètres et même à 2 millimètres d'épaisseur, sans que la lumière d'une lampe à arc électrique très puissante pût la traverser. Pour empêcher la veine de se diviser trop rapidement en gouttelettes, il suffit de disposer, dans l'espace intermédiaire entre les deux troncs de cône, des cloisons directrices destinées à empêcher le mouvement de spirale que l'eau tend à y prendre. »

— Sur la solubilité des sels. Note de M. H. le Chatelier, présentée par M. Daubrée.

— Préparation des chlorure et bromure cuivreux, à l'aide des haloïdes alcalins et du sulfate de cuivre. Note de M. Denigès.

— Recherches sur les matières sucrées de quelques espèces de champignons. Note de M. Em. Bourquelot.

— Sur l'action physiologique et thérapeutique de l'orthométhylacétanilide. Note de MM. Dujardin-Beaumetz et G. Bardet.

« Un grand nombre de corps de la série aromatique nous ont été apportés, dans le courant des deux dernières années, au laboratoire de thérapeutique de l'hôpital Cochin, ce qui nous a permis d'entreprendre un travail d'ensemble sur l'action comparée des composés de cette série et la recherche d'une loi qui établirait cette action en fonction de leur composition chimique. Parmi ces corps, nous avons eu l'occasion d'étudier un dérivé de la benzine désigné sous le nom d'*exalgine* (de ἐξ, hors; et ἄλγος, douleur) par le chimiste qui l'a préparé, M. Brigonnet; ce composé, en raison des propriétés physiologiques très nettes qu'il possède, nous a permis de faire faire un pas à cette étude générale.

« L'exalgine est chimiquement l'orthométhylacétanilide, répondant à la formule $C^9H^{11}AzO$: on obtient avec l'acétaniline trois dérivés méthylés, occupant les positions para, ortho et méta: c'est donc le dérivé ortho, dont le point de fusion est 101° centigrades, que nous avons étudié. Il se présente en aiguilles ou en larges tablettes blanches, suivant qu'il a été obtenu par cristallisation ou qu'il s'est pris en masse après distillation; il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'eau légèrement alcoolisée.

« Administré à un animal, ce corps agit énergiquement sur l'axe cérébro-spinal et entraîne, en quelques minutes, la mort d'un lapin, à la dose de 0 gr. 46 par kilogramme du poids du corps : il se produit alors des phénomènes d'impulsion, du tremblement et la paralysie des muscles respiratoires. A dose non toxique, la sensibilité à la douleur disparaît, mais la sensibilité tactile persiste; on note un abaissement progressif et notable de la température.

« Comparés à ceux de l'antipyrine, les effets physiologiques et toxiques de ce corps se ressemblent beaucoup; mais cependant l'orthométhylacétanilide, ou plus simplement exalgine, paraît agir plus nettement sur la sensibilité et d'une façon moins active sur les centres thermogènes.

« Au point de vue thérapeuthique, on obtient de l'orthométhylacétanilide des effets

analgésiques à la dose de 0 gr. 25 à 0 gr. 40, prise en une seule fois, ou de 0 gr. 40 à 0 gr. 75 prise en deux fois dans les vingt-quatre heures. Cette action analgésique est très marquée et paraît supérieure à celle de l'antipyrine, et cela dans toutes les formes de névralgies, y compris les névralgies viscérales. Jusqu'à présent, nous n'avons pas eu à constater, dans l'emploi de ce médicament, l'irritation gastro-intestinale, le rash et la cyanose déjà notés dans l'usage de l'antypirine ou de l'acétanilide, mais une seule fois un léger érythème.

« L'orthométhylacétanilide s'élimine par les urines, elle modifie la sécrétion urinaire et agit, comme les antithermiques du même groupe, dans la polyurie diabétique, en diminuant la quantité de sucre et la quantité journalière des urines.

« En résumé, l'orthométhylacétanilide, ou exalgine, est un puissant analgésique, qui paraît supérieur, à ce point de vue particulier, à l'antipyrine; elle est de plus beaucoup plus active, puisqu'elle agit à doses moitié moindres. Si l'on compare ce nouveau produit aux autres antithermiques analgésiques tirés de la série aromatique, on constate que, comme ces derniers, l'exalgine est à la fois antiseptique, antithermique, analgésique, mais que c'est cette dernière propriété qui paraît dominer dans ses effets thérapeutiques.

« D'après nos recherches sur l'ensemble de ces corps, il semble découler une loi qui permettrait d'apprécier *à priori* la dominante des trois propriétés physiologiques qui caractérisent leur action : effets antiseptiques, antithermiques et analgésiques.

« Les effets antiseptiques appartiendraient surtout aux dérivés hydratés alcooliques (phénol, naphtol, etc.).

« Les propriétés antithermiques seraient surtout dominantes dans les dérivés amidogénés (acétanilide, kairine, thalline, etc.).

« Enfin les propriétés analgésiques seraient au maximum dans les corps amidogénés où l'on a substitué à 1 atome d'hydrogène 1 molécule d'un radical gras, et particulièrement de méthyle (antipyrine ou diméthyloxyquinizine, acetphénétidines, etc.); le corps que nous venons d'étudier, exalgine ou orthométhylacétanilide, rentre donc dans ce dernier groupe. »

— Sur les kystes dermoïdes intracrâniens. Note de M. Lannelongue, présentée par M. Verneuil.

— Sur les ravages exercés par un hémiptère du genre ælia sur les céréales algériennes. Note de M. A. Pomel, présentée par M. Dehérain.

« Je dois à M. le général Poizat, commandant la division d'Alger, communication, avec documents d'études à l'appui, des ravages exercés par un insecte sur les cultures des céréales des hauts plateaux algériens. Les résultats de l'examen que j'en ai fait intéresseront peut-être l'Académie.

« L'insecte parfait, disait la lettre d'envoi, apparaît avec l'été et sa larve n'a pas été observée. Pendant la nuit, il se tient en bandes dans les touffes d'alfa de Haïcha et de Semagh ; pendant le jour, il voltige dans les champs d'orge et de blé, mais de préférence dans ces derniers, où il commet des dégâts comparables à ceux des sauterelles. L'insecte parfait grimpe le long des tiges jusqu'à l'épi. Il perce alors, avec la trompe dont il est armé, le tégument de la graine et le vide presque complètement. Les grains, en apparence intacts, conservent une odeur nauséabonde, qui les rend impropres à l'alimentation des hommes et même des animaux; ils ne peuvent plus être employés que comme semence.

« Les indigènes donnent à cet insecte le nom de *Oum Tebag* (mère de la Calamite); il a fait son apparition dans le cercle de Djelfa depuis trois ans; mais il n'y avait pas encore commis dans les blés des dégâts importants. Cette année, 1888, les blés ont eu beaucoup à souffrir des déprédations de l'*Oum Tebag*. Les orges n'ont point été atteintes. »

« J'ai pu examiner un assez grand nombre d'exemplaires de cet insecte : c'est un hémiptère scutelléridé du groupe des pentatomes et du genre *ælia*, voisin de *ælia acuminata*. Il en a le facies et les fascies; mais il est plus grand, 11 millimètres au lieu de 9 millimètres, et proportionnellement un peu plus large; la bande brune, qui longe de chaque côté la ligne blanchâtre médiane du corselet et de l'écusson, est plus foncée et

de teinte uniforme, ne présentant pas la nuance effacée qui forme comme une ligne distincte dans *ælia acuminata*. La partie coriace des élytres est plus étroite en arrière et elle présente une nervure très marquée se détachant du milieu de la nervure interne parallèlement à l'externe et dont il y a à peine trace dans l'espèce comparée. C'est probablement une espèce ou une race distincte, qu'on pourrait nommer *ælia triticiperda*. Il n'y en a aucune indication dans l'ouvrage de M. Lucas (commission scientifique de l'Algérie), ni dans la liste publiée plus récemment par la commission tunisienne; on peut faire remarquer, à l'appui de la distinction spécifique de l'insecte algérien, qu'il s'attaque de préférence au blé, tandis que son congénère d'Europe paraît affectionner l'orge, sur lequel il est loin d'exercer des ravages aussi considérables.

« M. le commandant Didier, directeur des affaires indigènes, m'a fait parvenir, en même temps que des insectes, des épis de blé dur (*triticum durum* Desf.) et des grains attaqués. Ces épis sont très légers, toujours dressés par conséquent, pourvus de leur longue barbe brunâtre et ne présentant rien extérieurement qui indique leur état contaminé. La plus minutieuse observation ne dévoile aucune déchirure, aucune perforation sur les glumes et glumelles, d'où l'on peut conclure que la bête les écarte pour faire pénétrer son suçoir.

« Les grains sont toujours mal formés, ratatinés inégalement, ayant pour la plupart conservé leur embryon, développé comme d'habitude; l'albumen est en partie corné comme dans le blé dur et au contact de l'embryon, en partie farineux comme dans le blé tendre et assez inégalement, parfois d'un côté seulement. On peut en déduire que si l'insecte vide complètement le grain de son albumen laiteux, il doit encore s'en constituer une certaine quantité après cette vidange, au moins sur un certain nombre de grains.

« Un épi des plus développés, contenant 19 épillets triflores, a donné 41 grains au lieu de 57, et ces 41 grains ont pesé 1 gr. 1, moitié de ce que pèsent 41 grains de blé de Médéah, qui est l'espèce cultivée. Le blé contaminé pèse 53 kilogrammes à l'hectolitre; le blé sain en pèse 80 kilogrammes. Certains épis n'ont donné qu'une moyenne de 1 1/2 grain par épillet triflore, les autres ayant dû avorter par suite de la succion de l'insecte. J'ai essayé la faculté germinative de ces grains imparfaits; un choix de 10 parmi les mauvais m'a donné 7 germinations, mais 5 seulement ont eu assez d'albumen pour persister jusqu'à la quatrième feuille. 30 grains pris au hasard ont donné 23 germinations, dont un tiers très maigres et 3 à 4 seulement vigoureuses, de sorte qu'on peut en déduire que ce blé contaminé doit constituer une très médiocre semence.

« L'étude du développement de l'insecte pourra fournir des renseignements sur les habitudes de la larve permettant de lui faire une guerre acharnée : ces études seront certainement faites sous la haute direction de M. le commandant Didier, et sous l'impulsion éclairée de M. le général Poizat. »

— Sur le développement et la constitution des anthérazoïdes des fucacées. Note de M. Léon Guignard.

— Sur un gisement français de mélaphyres à enstatites. Note de M. A.-Michel Lévy, présentée par M. Fouqué.

— Note sur les terrains jurassiques des environs de Tiaret (département d'Oran). Note de M. Jules Welsch, présentée par M. Hébert.

— Sur la géologie des chaînes subalpines comprises entre Gap et Digne. Note de M. E. Haug, présentée par M. Hébert.

— Classification thermique des lacs d'eau douce. Note de M. F.-A. Forel.

« L'étude de la température des couches profondes des lacs a été grandement facilitée, dans les dix dernières années par les thermomètres de Miller-Casella et de Negretti et Zambra. Les recherches modernes nous ont appris l'insuffisance de la théorie classique, qui attribuait au fond des lacs d'eau douce une température con-

stante et uniforme de 4° centigrades, température du maximum de densité de l'eau pure. Pour exprimer les faits nouveaux constatés, il est convenable de tenter une classification des lacs, considérés au point de vue de leur température.

« Je me baserai sur deux principes d'ordres différents :

« *Premier principe.* — La stratification thermique diffère essentiellement, suivant que l'on a affaire à de l'eau plus chaude ou à de l'eau plus froide que le maximum de densité. Au-dessus de 4°, les couches plus chaudes sont les plus légères, selon la loi générale des liquides, et la stratification peut être appelée *directe;* au-dessous de 4°, les couches plus froides sont les moins denses et montent à la surface, et la stratification doit être dite *inverse.*

« Cela étant, si le climat est assez chaud pour que la température des couches supérieures du lac ne descende jamais au-dessous de 4°, la stratification thermique de ce lac sera toujours directe. Nous caractériserons un tel lac, en disant qu'il est du *type tropical.*

« Si le climat est moins chaud, et si, après un été où le lac s'est réchauffé, dans ses couches de surface, au-dessus de 4°, il se refroidit en hiver au-dessous de 4°, la stratification alternera entre la forme directe et la forme inverse. Ce sera le *type des lacs tempérés.*

« Si le climat est très froid, et si, même pendant l'été, la surface du lac ne s'élève pas au dessus de 4°, la stratification sera constamment inverse, et nous aurons un lac de *type polaire.*

« *Second principe.* — Nous avons appris que les variations annuelles de la température sont confinées dans les couches supérieures des eaux et ne descendent guère au-dessous de 100 mètres ou 150 mètres de profondeur. Dans les couches plus profondes, les eaux sont encore soumises à des variations thermiques très faibles, de périodicité longue et irrégulière, que nous appelons les variations *lustrales;* mais elles échappent à la variation annuelle.

« Donc si le lac est de grande profondeur, ses eaux inférieures seront de température presque invariable et ne subiront que les variations lustrales.

« Si le lac est de faible profondeur, ses eaux inférieures seront soumises à la variation annuelle, d'amplitude d'autant plus forte que la profondeur sera moindre. Quant à la variation lustrale, elle disparaîtra presque devant l'importance beaucoup plus grande de la périodicité annuelle. »

Séance du 25 mars. — Sur l'achromatisme des interférences. Note de M. Mascart.

— M. Boussinesq présente, au nom de M. Karl Pearson, professeur à l'Université de Londres, une analyse détaillée, en anglais, des recherches de M. de Saint-Venant sur l'élasticité, publiées depuis l'année 1850 jusqu'à sa mort.

— L'Académie continue l'élection des membres qui doivent former les commissions de prix de l'année 1889.

— Sur la polarisation elliptique par réflexion vitreuse. Mémoire de M. A. Potier, présenté par M. Sarrau.

— Recherches sur la culture de la pomme de terre industrielle. Développement progressif de la plante. Note de M. Aimé Girard, présentée par M. Schlœsing.

(Cette note, ainsi que les deux précédentes, et le mémoire complet sont renvoyés à l'examen d'une commission composée de MM. Duchartre, Schlœsing, Dehérain).

« La recherche des conditions culturales propres à assurer des rendements élevés en pommes de terre riches devait, pour devenir fructueuse, être précédée par l'étude physiologique du développement progressif de la plante. Pendant trois années, en 1886, 1887 et 1888, j'ai poursuivi l'étude de ce développement. Sur des cultures ordinaires, mais particulièrement soignées, j'en ai d'abord, par pesées et par analyses, caractérisé les phases successives ; puis, pour donner aux résultats plus de précision,

j'ai, en 1888, entrepris, suivant la méthode que déjà, en 1885, j'avais appliquée à la betterave à sucre, l'étude individuelle des diverses parties de la plante : tubercules, feuilles, tiges et radicelles.

« Sur le terre-plein que j'avais élevé à Joinville, j'ai planté 200 tubercules égaux de Jeuxey, dont le développement progressif a donné lieu à six récoltes. Chaque fois, j'ai déterminé le poids moyen des diverses parties de la plante, mesuré leur surface ou leur longueur, fixé enfin la composition centésimale de chacune d'elles.

« Les chiffres inscrits ci-dessous donnent le poids moyen de ces diverses parties, aux six époques de récolte :

	Tubercules.	Feuilles.	Tiges.	Radicelles.
	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.
1888. 3 juillet	0,031	0,338	0,366	0,078
4 août	0,719	0,458	0,692	0,062
28 août	1,270	0,520	1,080	0,062
20 septembre	1,530	0,125	0,642	0,065
10 octobre	1,770	Mortes.	0,175	Mortes en partie.
25 octobre	1,553	Tombées.	Mortes.	Mortes.

« *Des tubercules.* — Très rapide d'abord, plus lent ensuite, leur accroissement reste régulier pendant toute la campagne ; dans l'exemple choisi, cependant, on observe, du 10 au 25 octobre, une anomalie d'où semble résulter une diminution de la matière précédemment formée ; la composition des tubercules explique cette anomalie ; cette composition est la suivante :

	3 juillet.	4 août.	28 août.	20 septembre.	10 octobre.	25 octobre.
Eau	85,22	80,79	78,16	75,94	80,22	77,05
Matières solubles.						
Saccharose	1,48	1,12	0,64	0,27	0,10	0,02
Sucre réducteur	0,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Matières azotées	1,36	0,91	1,19	2,06	1,99	1,98
Matières organiques autres	0,35	0,72	0,13	0,96	1,19	1,14
Matières minérales	0,86	1,14	1,38	1,31	1,39	1,46
	4,72	3,87	3,34	4,60	4,67	4,60
Matières insolubles.						
Fécule	8,40	13,92	15,67	17,44	13,70	16,38
Cellulose	»	1,23	1,60	1,60	1,31	1,66
Ligneux azoté	1,66	0,08	0,19	0,32	0,19	0,19
Matières minérales	»	0,09	0,09	0,09	0,13	0,06
	10,06	15,22	17,55	19,47	15,33	18,29

« De l'examen de ces chiffres résulte cette constatation, que la plupart des matières intervenant à la composition des tubercules varient peu dans leur pourcentage, au cours de la végétation, mais que trois font exception : la fécule, l'eau et le saccharose.

« Les proportions d'eau et de fécule varient en sens inverse, mais la somme en est constante ; de telle sorte que si, brusquement, du 20 septembre au 10 octobre, le poids des tubercules augmentant, la teneur en fécule s'abaisse de 17,44 à 13,70 pour 100, c'est non pas à une consommation de matière, mais à une hydratation accidentelle qu'il le faut attribuer ; pendant cette période de vingt jours, le sol a reçu 54 millimètres d'eau, les tubercules se sont chargés d'humidité, mais la fécule n'a pas disparu ; et c'est, réciproquement, sous l'influence de la sécheresse succédant à la pluie que, du 10 au 25 octobre, le poids des tubercules s'abaisse et la teneur en fécule se relève.

« L'un des faits les plus remarquables que montre l'analyse des tubercules est la diminution graduelle de leur teneur en saccharose. Entre cette diminution et l'augmentation de la fécule, il est difficile de ne pas entrevoir une relation physiologique, et l'on

est porté à se demander si le saccharose ne doit pas être considéré comme la matière première génératrice de la fécule.

« *Des feuilles.* — La découverte de ce saccharose dans le tissu des feuilles vient à l'appui de cette hypothèse. A chaque récolte, l'analyse en démontre la présence, et la proportion variant de 0,06 à 0,36 pour 100 du poids de la feuille s'en montre d'autant plus grande que la lumière a été plus vive. Cette observation, s'ajoutant à beaucoup d'autres qui, dans les feuilles de plantes variées, m'ont permis de constater la formation du saccharose sous l'influence de la lumière solaire, conduit à voir dans ce sucre l'un des produits primordiaux de la synthèse végétale.

« Les variations que les feuilles subissent dans leur poids sont dignes d'attention; tout d'abord, ce poids augmente rapidement, puis, à partir du 20 septembre (pour l'exemple choisi), la fenaison commence et aussitôt la production de la fécule diminue pour bientôt s'arrêter.

« *Des tiges.* — L'étude pondérale et analytique des tiges suffit à en caractériser le rôle; c'est à s'organiser pour constituer aux feuilles un support solide et élevé qu'elles travaillent, mais à travers ce support, à tout moment, circule le saccharose que les feuilles adressent aux tubercules pour y former la fécule.

« *Des radicelles.* — Le développement en est considérable: en longueur, elles atteignent $1^m,80$; en surface, $0^{mc},43$. La composition en est simple; l'eau et le ligneux, variant en sens inverse, forment toujours 98 pour 100 de leur poids.

« En résumé, l'accroissement régulier des tubercules de la pomme de terre, leur enrichissement graduel en fécule ne sont troublés que par les variations météorologiques, et c'est à une hydratation passagère que ce trouble aboutit simplement.

« Tant que les feuilles sont fraîches et vertes, les tubercules croissent rapidement; dès que les feuilles fanent, l'accroissement se ralentit; à leur mort correspond son arrêt absolu.

« C'est donc dans les feuilles qu'il faut chercher l'origine de la fécule; très probablement c'est le saccharose ou un sucre analogue qui en représente la forme initiale; c'est ce sucre qui, se dédoublant ensuite en lévulose gauche et en glucose droit, devient le générateur, d'un côté, du tissu cellulaire, d'un autre, de la fécule que celui-ci emmagasine. »

— MM. Rétault, X. Bailly, Ch. Decagny, Trémaux, adressent des notes dont le *Compte rendu* ne donne aucun extrait.

— Sur les dérivés de sécx. Note de M. Stieltjes, présentée par M. Hermite.

— Sur les caractères cubiques et biquadratiques. Note de M. A. E. Pellet.

— Sur le peroxyde de cobalt et de nickel, et sur le dosage volumétrique de ces métaux. Note de M. Adolphe Carnot, présentée par M. Friedel.

« On sait que l'action de la potasse, combinée avec celle du chlore, du brome, de l'iode ou d'un hypochlorite alcalin, donne dans les solutions de cobalt ou de nickel des précipités noirs, grenus, presque absolument semblables d'aspect: cependant M. Herrenschmidt a fait observer (1) que le peroxyde de cobalt ainsi obtenu présente une teinte brune, tandis que la teinte du peroxyde de nickel reste noire quand on l'examine au microscope.

« Si l'on opère la précipitation en employant l'eau oxygénée et la potasse, on obtient avec le nickel un précipité vert d'hydrate de protoxyde, comme avec la potasse seule; quant au cobalt, il fournit un précipité d'un brun assez clair, très facile à distinguer, à la simple vue, des peroxydes précédents.

« Frappé de cette différence d'aspect, j'ai fait une série d'essais pour m'assurer de l'état d'oxydation des métaux dans ces divers précipités. Cet examen offrait d'autant plus d'intérêt, au point de vue de l'analyse chimique, que presque tous les ouvrages

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1888, p. 64.

recommandent un procédé de dosage volumétrique (procédé de Fleischer) fondé sur l'uniformité de composition des précipités obtenus, soit avec le nickel, soit avec le cobalt, par l'emploi de la potasse et du brome ou d'un hypochlorite.

« Mes premiers résultats s'étant trouvés en désaccord avec cette manière de voir, j'ai cru nécessaire de renouveler les expériences et de les varier de plusieurs façons.

« Après addition du réactif oxydant et de la potasse, la liqueur est portée à l'ébullition pendant quelque temps, puis laissée en repos; le dépôt est lavé par décantation à l'eau pure ou alcalisée; on achève sur un filtre ou bien on tient compte du liquide laissé avec le précipité, en soumettant au même essai un égal volume de la dernière liqueur décantée.

« Le poids du métal mis en expérience est connu d'avance, d'après le volume de la solution titrée que l'on a employée. La proportion d'oxygène disponible (en sus du protoxyde) est déterminée en versant dans la fiole, qui contient le précipité lavé, un excès d'iodure de potassium, et ensuite de l'acide chlorhydrique un peu dilué, laissant la dissolution s'achever à froid, puis dosant l'iode libre au moyen d'une solution titrée (décime) d'hyposulfite de soude, versée jusqu'à décoloration de la liqueur; on termine en ajoutant de l'amidon et en versant une solution titrée (centime) d'iode jusqu'à coloration en bleu. Les essais par le sulfate ferreux ou par l'acide oxalique, et par le permanganate de potasse en liqueur sulfurique ne sont pas aussi précis, parce que la coloration rose due au cobalt empêche de distinguer nettement celle du permanganate.

« Les résultats de ces expériences, qui ont été très nombreuses, peuvent se résumer ainsi :

« L'oxyde brun, que l'on obtient en précipitant le cobalt par l'eau oxygénée et la potasse à l'ébullition, présente exactement la composition d'un sesquioyde : Co^2O^3.

« L'oxyde noir de nickel, précipité par l'hypochlorite ou par le brome avec la potasse, répond aussi exactement à la formule du sesquioxyde Ni^2O^3.

« L'oxyde de cobalt presque noir, obtenu par l'emploi de l'hypochlorite, du brome ou de l'iode, renferme toujours une proportion d'oxygène notablement plus grande que celle qui correspond au sesquioxyde. Au lieu de $Co^{10}O^{15}$, par exemple, les expériences ont donné, en moyenne, $Co^{10}O^{16}$ avec l'hypochlorite, $Co^{10}O^{16\ 25}$ avec le brome et, de même, $Co^{10}O^{16\ 25}$ avec l'iode. Si l'on remarque, d'une part, que les lavages ont été faits avec soin, de manière à ne pas laisser d'excès de réactif oxydant, et, d'autre part, que le précipité noir paraît réellement différent du précipité brun, formé par l'eau oxygénée, on sera conduit à penser qu'il se forme, dans ces conditions, un composé salin, renfermant un peu de bioxyde de cobalt avec du sesquioxyde. La composition du précipité donné par l'hypochlorite pourrait être représentée par la formule $2\,CoO^2,4\,Co^2O^3$; celle du précipité obtenu par le brome ou par l'iode correspondrait sensiblement à $2\,CoO^2,3\,Co^2O^3$.

« Au point de vue analytique, il est certain que l'on commet une erreur importante en considérant ces précipités comme des sesquioxydes. Au lieu de compter, pour 1 équivalent d'oxygène disponible, 2 équivalents de cobalt, il ne faudrait compter que 1 équiv. 67 avec l'hypochlorite et 1 équiv. 60 avec le brome.

« Le nickel, au contraire, peut être très bien dosé volumétriquement, après emploi de ces mêmes réactifs, par la méthode indiquée plus haut.

« Le dosage du cobalt se fait tout aussi exactement, mais à la condition d'employer, comme réactifs, l'eau oxygénée et la potasse; l'opération est même plus facile que dans le cas précédent, parce que l'excès du réactif oxydant disparaît par l'ébullition même, ce qui n'a pas lieu avec les autres réactifs.

« Si les deux métaux se trouvent ensemble, on peut doser exactement le cobalt seul, après emploi de l'eau oxygénée et de la potasse, puisque le nickel n'est pas peroxydé. Plusieurs expériences synthétiques m'ont donné des résultats identiques pour une même quantité de cobalt, en présence ou en l'absence du nickel. J'ai vérifié aussi que l'ébullition avec de l'ammoniaque, en vue de détruire le peroxyde de nickel, s'il s'en était formé, ne changeait en rien le résultat final; il n'y a donc pas lieu d'y recourir. »

— Sur les limites des erreurs que l'on peut commettre dans les essais d'or fin. Note de M. Paul Charpentier, présentée par M. Troost.

— Sur la phase initiale d'électrolyse. Note de M. Piltschikoff, présentée par M. Lippmann.

— Sur le transport électrique des sels dissous. Note de M. A. Chassy, présentée par M. Lippmann.

— Sur le glycolalcoolate de chloral. Note de M. de Forgrand.

— Détermination des chaleurs de combustion de la métaldéhyde, de l'érythrite et de l'acide tricarbakylique. Note de M. Louguinine.

— Action pathogène d'un microbe trouvé dans l'urine d'éclamptiques. Note de M. Émile Blanc, présentée par M. Bouchard. — Il semble résulter de nos expériences qu'il existe chez les éclamptiques un microbe pathogène ayant une action convulsivante.

— De la transfusion péritonéale et de la toxicité variable du sang de chien pour le lapin. Note de MM. J. Héricourt et Ch. Richet, présentée par M. Verneuil.

— Détermination des espèces animales aptes à contracter, par contagion spontanée et par inoculation, la pneumo-entérite infectieuse considérée jusqu'à présent comme une maladie spéciale du porc. Note de M. V. Galtier, présentée par M. A. Chauveau.

— Sur les homologies des lobes inférieurs du cerveau des poissons. Note de M. Joannes Chatin, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur la formation des eaux douces du Groenland. Note de MM. Jules de Guerne et Jules Richard, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— La maladie du peuplier pyramidal. Note de M. Paul Vuillemin, présentée par M. Duchartre.

« La maladie qui sévit depuis bien des années sur le peuplier pyramidal, en Lorraine et sur d'autres points, a sa cause déterminante, non pas dans un affaiblissement constitutionnel de l'espèce, ni dans l'action des hivers rigoureux, mais dans l'invasion d'un champignon parasite du genre *didymosphæria*.

« Au printemps, une tache brune unilatérale indique, sur les jeunes rameaux des branches basses, le niveau envahi par le mycélium issu des ascospores. Plus tard, toute la portion qui surmonte la tache primitive noircit et s'incurve. Les bourgeons inférieurs se développent en pousses qui, au printemps suivant, ayant atteint le plan de la partie malade, seront fatalement infectées, grâce au mode spécial d'éjaculation des spores. Le champignon gagnera en hauteur, provoquant la formation de nouveaux rameaux. Tous les apports nutritifs étant consommés dans la région malade, tant par le parasite que par les branches adventives, l'arbre s'épuise : la cime se dessèche avant que le champignon l'ait atteinte et la région attaquée peut paraître la plus vigoureuse. On comprend par là que plusieurs observateurs se soient égarés sur une fausse piste à la recherche de l'agent pathogène. Pourtant l'attaque d'un grand nombre de rameaux entraîne la mort de la branche qui les porte. »

Suit la description très complète du mycélium.

« Des expériences de laboratoire nous ont démontré l'efficacité des solutions cupriques et de la sulfostéatite contre le *didymosphæria;* mais la maladie peut être combattue par un procédé moins dispendieux. Les branches s'infectant à partir du voisinage du sol, et d'autant plus sûrement qu'elles sont plus touffues, l'élagage des rameaux inférieurs entravera les progrès du mal. Nous avons constaté que les arbres soumis à ce mode de culture échappent généralement à la maladie. Pour le même motif, le peuplier noir, à tronc dégarni à la base et à branches divariquées, résiste constamment. Cette donnée empirique, due à une expérimentation inconsciente, trouve son explication dans la biologie du parasite. »

— A 5 heures, l'Académie se forme en comité secret.

Séance du 1er avril. — Formules de la dissémination du mouvement transversal dans une plaque plane indéfinie; par J. Boussinesq.

— De la régularisation de la vitesse d'une machine dynamo-électrique servant de réceptrice dans une transmission de force par l'électricité. Note de M. Marcel Deprez.

— Sur la réduction biorthogonale d'une forme linéo-linéaire à sa forme canonique. Note de M. Sylvester.

— Sur les progrès du canal maritime de Suez. Le canal de Suez en 1888. Note de M. de Lesseps.

« La compagnie du canal de Suez a décidé de porter de 22 mètres à 65 mètres de largeur les parties rectilignes du canal entre Port-Saïd et les lacs Amers, et que les largeurs, au sommet des courbes de grand rayon de cette partie du canal, seraient portées à 75 mètres, tandis que pour les courbes de petit rayon elles seraient portées à 80 mètres. D'autre part, entre Suez et les lacs Amers, la largeur sera portée à 75 mètres, tandis qu'elle le sera à 80 mètres dans les courbes qui, dans cette partie du canal, sont toutes de grand rayon. Toutes ces largeurs seront mesurées à 8 mètres au-dessous du niveau de la basse mer. Quant à l'approfondissement, il doit être porté à $8^{m},50$ pour commencer et à 9 mètres par la suite.

« Actuellement, les travaux d'élargissement sont commencés sur une longueur de 15 kilomètres environ, en partant de Port-Saïd, et les vapeurs peuvent se croiser sur tout ce parcours. Dans les autres parties du canal, on a établi le transport à distance des sables accumulés sur les rives, pour commencer les travaux de dragage. On entreprend aussi les travaux de modification de la grande courbe au kilomètre 64, près d'Ismaïlia, travail qui offre un grand intérêt pour la navigation. »

— M. le Président annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. F.-C. Donders, correspondant de la section de médecine et de chirurgie, décédé à Utrech, le 24 mars 1889, dans sa soixante-onzième année.

— M. Daubrée annonce à l'Académie la perte qu'elle a faite dans la personne de M. Pissis, correspondant de la section de géographie et navigation, décédé à Santiago, le 20 janvier 1889.

— L'Académie continue de choisir au scrutin ceux de ses membres qui feront partie de la commission des prix.

— M. Mascart, en annonçant à l'Académie l'achèvement de la tour construite par M. Eiffel, au Champ-de-Mars, s'exprime comme il suit :

« L'Académie n'apprendra pas sans intérêt que la tour construite par M. Eiffel atteint aujourd'hui la hauteur de 300 mètres. C'est un travail d'une importance exceptionnelle dont la marche régulière, dans les limites de temps prévues d'abord, fait le plus grand éloge de l'ingénieur qui en a conçu le projet et dirigé l'exécution. Nous pouvons espérer, en outre, que ce monument fournira des ressources précieuses pour un grand nombre de recherches scientifiques. »

— M. Bouquet de la Grye dépose sur le bureau de l'Académie, pour la Bibliothèque de l'Institut, les cartes publiées pendant le mois de mars 1889 par le service hydrographique de la marine.

— Remarques sur certaines séries quadruplement périodiques. Note de M. E. Picard, présentée par M. Hermite.

— Sur le mouvement d'un fil dans un plan fixe. Note de M. G. Floquet, présentée par M. Darboux.

— Sur une balance de précision apériodique et à lecture directe des derniers poids. Note de M. T. Curie, présentée par M. Schutzenberger.

« Cette balance a été construite dans le but d'accroître considérablement la rapidité d'exécution des pesées dans les laboratoires scientifiques et industriels (Voir aux *Comptes rendus* la description et les figures représentant cette balance). »

— Sur la transformation et l'équilibre en thermo-dynamique. Note de M. P. Duhem.

— Sur la différence de potentiel au contact d'un métal et d'un sel du même métal. Note de M. H. Pellat, présentée par M. Lippmann.

— Sur la téléphonographie. Note de M. E. Mercadier.

— Sur la double réfraction elliptique du quartz. Note de M. F. Beaulard, présentée par M. Lippmann.

— Sur la loi de solubilité des gaz. Note de M. Woukoloff, présentée par M. Troost.

— Sur le nitrite succinamique. Note de M. René Drouin, présentée par M. Friedel.

— Recherches sur les alcaloïdes artificiels et naturels. Note de M. Albert Colson, présentée par M. Schutzenberger.

— Analyse d'eau d'égout de Paris. Note de M. Aymonnet.

« L'eau qui a été soumise à l'analyse a été prise au débouché du collecteur de Clichy, le 5 mars, entre 4 heures 30 et 4 heures 35 minutes du soir. L'échantillon était constitué par 9 litres d'eau, recueillis en plusieurs fois et à diverses profondeurs. La surface de l'eau du collecteur était à 5 centimètres au-dessous du niveau 0 du plat-bord; la hauteur de la Seine au pont d'Austerlitz était de $3^m,04$. Les débits du collecteur et de la Seine étaient donc bien supérieurs non seulement aux débits moyens annuels, mais encore aux débits moyens hivernaux; par suite, la matière organique répandue à ce moment dans les eaux d'égout devait être plus diluée qu'en temps normal.

« Je n'ai dosé, dans ces eaux, que l'azote transformé en ammoniaque par la magnésie et l'eau bouillante (méthode Boussingault-Schlœsing), et l'azote total (moins celui des nitrates) obtenu par un traitement préalable à l'acide sulfureux, dessiccation, calcination, mesure en volume (méthode de Frankland).

« Dans chaque analyse, la quantité d'eau traitée était de 500 centimètres cubes. Les nombres suivants sont rapportés au litre :

				Azote	
			AzH^3.	correspondant.	total.
1.	7 mars.	Eau d'égout naturelle	35,6	29,2	63,5
2.	8 mars.	Eau d'égout filtrée	35,6	29,2	»
3.	16 mars.	Eau d'égout filtrée	36,8	30,1	»
4.	22 mars.	Eau d'égout filtrée deux fois	44,8	36,8	42,2

« Avant d'être filtrée, l'eau d'égout était renfermée dans un flacon bouché.

« Du 5 au 24 mars, la température du laboratoire a varié de 4 à 8°.

« D'après ces expériences, on voit que, sous l'influence de la fermentation putride, la quantité de matière organique capable de donner de l'ammoniaque sous l'action de la magnésie va en croissant avec le temps, fait constaté déjà par plusieurs savants, entre autres par M. Berthelot.

« En versant dans les eaux d'égout naturelles ou filtrées de l'hypochlorite de fer, on obtient immédiatement un précipité abondant qui se rassemble d'autant plus vite au fond des vases que la quantité d'hypochlorite employée est plus considérable.

« La dissolution d'hypochlorite de fer dont j'ai fait usage a une densité de 1,27; elle renferme 333 grammes d'hypochlorite par litre et contient, entre autres impuretés, 2 gr. 4 d'ammoniaque par litre.

« Les résultats suivants ont été obtenus en versant 0 cent. cub. 5 d'hypochlorite par litre d'eau d'égout; ils sont corrigés de l'ammoniaque introduit avec le précipitant.

				Azote	
			AzH^3.	correspondant.	total.
5.	10 mars.	Eau d'égout naturelle traitée et décantée	36,2	29,6	29,9
6.	23 mars.	Eau d'égout filtrée, traitée et filtrée	43,1	35,4	35,8
7.	23 mars.	Matière restée sur le dernier filtre	»	»	7,1

« Si l'on compare cette seconde série d'expériences à la première, on est porté à croire que l'hypochlorite de fer ne précipite pas les matières azotées susceptibles de

donner de l'ammoniaque, sous l'influence de la magnésie, mais précipite entièrement les substances dites *albuminoïdes*.

« Lorsqu'on introduit dans les eaux d'égout 0 cent. cube 5 d'hypochlorite de fer et plus par litre, on constate que la quantité de matière donnant de l'ammoniaque par la magnésie n'augmente pas avec le temps; elle demeure invariable. »

— Influence des anesthésiques sur la force des mouvements respiratoires. Note de MM. P. Langlois et Ch. Richet, présentée par M. Verneuil.

— Recherches sur l'action du venin de la salamandre terrestre (*Salamandræ maculosa*). Note de M. Abel Dutartre.

— Sur la signification histologique, le mode de formation et l'usage de la cavité péri-intestinale des gordiens. Note de M. A. Villot, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Recherches sur la structure des saprolégniées. Note de M. Marcus Hartog, présentée par M. Ph. van Tieghem.

— Lias, bajocien et bathonien, dans les chaînes subalpines, entre Digne et Gap. Note de M. Haug, présentée par M. Hébert.

— A 4 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

Séance du 8 avril. — Expressions approchées du contour de l'ellipse et de la surface de l'ellipsoïde, en fonction des deux moyennes arithmétique et géométrique des demi-axes; par M. J. Boussinesq.

— Fixation de l'azote par la terre végétale nue ou avec le concours des légumineuses; par M. Berthelot.

« Les expériences actuelles font suite aux recherches que je poursuis depuis 1883, dont j'ai commencé la publication en 1885 et que j'ai développées depuis dans divers autres mémoires. Si je rappelle ces dates, c'est que je suis heureux de voir que plusieurs savants se sont engagés depuis dans la voie que j'avais ouverte et viennent aujourd'hui confirmer et étendre mes découvertes sur la fixation de l'azote libre par la terre végétale.

« J'ai repris, en effet, la question de la fixation de l'azote atmosphérique dans le cours de la végétation et j'ai réussi à établir, par des preuves certaines, que cette fixation avait réellement lieu, principalement dans certaines terres végétales, en donnant naissance à des composés organiques complexes, de l'ordre des albuminoïdes, tandis qu'elle ne se produisait pas dans les mêmes terres stérilisées. Ces phénomènes et divers autres tendent à faire attribuer la fixation de l'azote aux microbes contenus dans la terre. C'était là un résultat inattendu, qui déplaçait tout à fait le problème.

« J'ai montré, en outre, dans une publication faite au mois d'août 1888 (*Comptes rendus*, t. CVII, p. 372), que la fixation de l'azote est exaltée par certaines plantes, telles que les légumineuses. Ces divers résultats viennent d'être confirmés d'une manière directe pour la terre, par les expériences de M. Franck, de Berlin; et d'une manière indirecte, par un grand travail de MM. Hellriegel et Wilfarth, publié en novembre 1888, et relatif entre autres à l'ensemencement, par un extrait aqueux fait avec de la terre végétale, de sols stérilisés, au sein desquels les légumineuses se développent ensuite, en même temps que l'azote atmosphérique est fixé.

« Les expériences que je présente aujourd'hui forment avec les précédentes un ensemble, qui ne laissera, je l'espère, subsister aucun doute sur ces doctrines nouvelles, si essentielles pour l'agriculture.

« Le fait même de la fixation de l'azote par la terre étant démontré par mes recherches antérieures, je me suis spécialement proposé, dans les études présentes, d'examiner d'une façon comparative cette fixation opérée par le concours de la terre et des légumineuses, et d'en préciser le caractère. J'ai opéré sur trois terres argileuses, inégalement riches en azote; chacune d'elles étant étudiée à l'état nu, ou bien ense-

mencée avec six espèces de légumineuses, telles que vesce, lupin, trèfle, jarosse, *mediago lupulina*, luzerne. Je me suis placé dans trois conditions différentes, savoir : à l'air libre, sous un abri transparent où l'air circulait librement, enfin dans des cloches de 45 litres, hermétiquement closes, mais où l'on pouvait introduire de l'acide carbonique et faire au besoin circuler de l'air purifié.

« Dans toutes ces expériences, il y a eu fixation d'azote : en deux mois, cette fixation sous cloche s'est élevée jusqu'à 11 centièmes de l'azote initial (238 kilogrammes par hectare, pour une épaisseur de 18 centimètres); à l'air libre, sans abri, en 19 semaines, jusqu'à 41,3 centièmes de l'azote initial (517 kilogrammes par hectare sous l'épaisseur de 18 centimètres); à l'air libre, sous abri, eu 21 semaines, avec une autre terre jusqu'à 35,8 centièmes de l'azote initial (735 kilogrammes par hectare sous l'épaisseur de 18 centimètres). Ces chiffres mêmes devraient être fort accrus, si on les rapportait à une épaisseur de 50 centimètres; comme il semble permis de le faire d'après mes expériences antérieures, où j'ai constaté que l'absorption de l'azote se fait pareillement dans toute la profondeur d'un pot de cette dimension. »

— Expériences sur la putréfaction et sur la formation des fumiers; par M. J. Reiset. Après avoir rappelé ses anciennes recherches de 1856, d'où il formulait cette conclusion générale que « *dans tous les cas, lorsqu'une matière organique azotée éprouve la décomposition putride, une partie de son azote se dégage à l'état gazeux* », M. Reiset ajoute qu'il avait le plaisir d'apprendre que ce fait fondamental du dégagement d'azote, pendant la décomposition des matières organiques, se trouvait confirmé, de tous points, par MM. Laves, Gilbert et Pugh. Les expériences des célèbres agronomes de Rothamstel ont été exécutées en suivant la méthode indirecte indiquée par M. Boussingault, méthode tout à fait différente de celle que j'avais employée.

Voici quelques-uns des résultats publiés le 21 juin 1860 par ces savants, et que M. Boussingault a consignés dans son ouvrage : *Agronomie, chimie agricole et physiologie* (tome 2, page 347) :

« Dans la première série, comprenant six observations, du froment, de l'orge, de la farine de féveroles, ont été mêlés séparément à de la pierre ponce, à de la terre calcinée, et abandonnés durant plusieurs mois à la décomposition dans un courant d'air, avec une disposition propre à recueillir l'ammoniaque émise et à la doser. Le résultat a été que, dans cinq cas sur six, il y a eu émission plus ou moins prononcée de gaz azote, s'élevant dans deux cas à 12 pour 100 de l'azote contenu dans la substance.

« La seconde série, comprenant neuf observations, a de même éte faite avec du froment, de l'orge, des féveroles, le sol étant constitué comme précédemment par de la pierre ponce ou de la terre calcinée. On a continué ces expériences pendant plusieurs mois, pendant lesquels les matières ont perdu 60 à 70 pour 100 de leur carbone. Dans huit expériences sur neuf, il y a eu émission d'azote libre s'élevant dans la plupart des cas à 1/7 ou 1/8, et dans un cas à 40 pour 100 de l'azote constituant de la substance. Il paraît, d'après cela, que si, dans de rares circonstances, il peut ne pas y avoir émission d'azote pendant la décomposition des matières organiques azotées, le plus ordinairement la perte peut être très considérable; c'est là, il faut le remarquer, un fait important, en ce qu'il touche à l'aménagement des fumiers dans les fermes. »

« Ces conclusions sont, on le voit, absolument conformes à celles que j'ai déduites moi-même de mes expériences, que les chimistes anglais paraissent, d'ailleurs, avoir ignorées.

« La question se trouvait donc ainsi résolue depuis plus de trente ans. Après des épreuves multipliées et, suivant moi, décisives, elle me paraissait admise, dans la science, comme une vérité classique.

« Mais, depuis mes recherches et celles des chimistes anglais, l'influence de la *vie microbienne* nous a été révélée; les vérités qui découlent de cette révélation tendent à s'imposer chaque jour de plus en plus.

« Nous avions pu croire, avec Liebig, que la *fermentation*, la *putréfaction* des matières organiques étaient des symptômes de mort et de destruction finale; mais il faut bien admettre aujourd'hui que, dans la matière en voie de décomposition, des

légions d'organismes se succèdent et propagent la vie en donnant de nouveaux produits.

« Au nombre des très intéressantes questions à étudier, se présentent maintenant la recherche et la culture des organismes, plus ou moins visibles, qui peuvent devenir les agents de l'exhalation de l'azote ou de sa fixation, au moment où s'accomplissent de bien grands phénomènes naturels, soit pendant la vie, soit après la mort des végétaux et des animaux.

« Dans le champ, si vaste et si fertile, ouvert par notre illustre maître M. Pasteur, nous voyons, parmi les habiles et heureux ouvriers de la première heure, notre savant confrère, M. Schlœsing, découvrir, avec la collaboration de M. Müntz, le ferment nitrique et son admirable fonction.

« On peut donc très bien comprendre que notre confrère ait désiré préciser encore cette question de la déperdition de l'azote, pendant la décomposition des matières organiques.

« Dans deux communications successives, insérées dans les *Comptes rendus* (4 et 11 février 1889), M. Schlœsing expose tout un programme d'expériences qu'il entend poursuivre : un appareil nouveau est décrit; les résultats obtenus dans six expériences sont publiés avec détails.

« Je transcris textuellement ses dernières conclusions :

« En définitive, dans les cas où je me suis placé, les pertes d'azote gazeux ont été minimes. Ces résultats semblent en désaccord avec ceux que M. Reiset a obtenus, mais il faut remarquer que la destruction des matières organiques a été poussée fort loin dans mes expériences, tandis que notre confrère n'a observé la viande et le fumier que pendant une première période de décomposition. Il est bien possible que le dégagement d'azote se produise surtout dans cette période. »

« Je ne me permettrai pas de discuter les résultats d'expériences que l'auteur poursuit encore aujourd'hui; mais je tiens, cependant, à répondre à quelques objections que m'a adressées, très amicalement, notre collègue, M. Schlœsing.

« Je demanderai donc à l'Académie de vouloir bien accueillir, lundi prochain, dans les *Comptes rendus*, certains détails inédits sur mes expériences de 1856; ces détails peuvent, en effet, apporter quelques renseignements utiles pour la discussion qui s'ouvrira sans doute. »

— Influence qu'exerce sur la maladie charbonneuse l'inoculation du bacille pyocyanique. Note de M. Ch. Bouchard.

— De l'identité de l'érysipèle et de la lymphangite aiguë. Note de MM. Verneuil et Clado.

« L'érysipèle et la lymphangite sont deux affections voisines qu'on observe le mieux et le plus souvent à la surface du corps, mais sur la nature et les relations desquelles on a beaucoup discuté sans être parvenu aujourd'hui même à se mettre complètement d'accord.

« Les uns, en effet, n'en font qu'une seule et même maladie ou tout au plus deux formes de la même maladie; les autres, au contraire, les séparent nettement, accordant toutefois qu'elles peuvent coexister et se confondre.

« Tout le monde sait, aujourd'hui, que l'érysipèle est une maladie infectieuse, contagieuse, inoculable, ayant pour agent unique un microbe spécial, découvert d'abord en France par Nepveu, puis en Allemagne par Hueter, très facile à reconnaître, à isoler, à cultiver, à transmettre aux animaux. Les cliniciens unicistes considèrent également la lymphangite comme contagieuse, infectieuse, transmissible, et par conséquent microbienne; mais ils n'en ont pas fourni la preuve péremptoire, n'ayant pas isolé son microbe et ne l'ayant pas inoculé aux animaux; ils ont encore moins prouvé son identité avec le microbe érysipélateux. Or, c'est à ces diverses démonstrations qu'est destinée la présente note. »

A la suite de leurs nouvelles recherches, les auteurs terminent ainsi :

« *Conclusions.* — 1° L'érysipèle et la lymphangite aiguë ne sont que deux formes d'une seule et même maladie contagieuse, infectieuse, parasitaire.

« 2° Leur agent est un microbe spécial, facile à reconnaître, à isoler, à cultiver et à inoculer aux animaux.

« 3° Ce microbe, découvert et décrit dans l'érysipèle seulement, se retrouve dans la lymphangite aiguë avec ses caractères et ses propriétés au complet.

« 4° Il établit donc définitivement l'identité absolue de cause et de nature de deux affections considérées comme distinctes par un grand nombre d'auteurs. »

— M. Emile Delfieu soumet au jugement de l'Académie un mémoire ayant pour titre :

« Système de communication électrique permettant : 1° de correspondre de distance en distance avec un train en marche ; 2° d'agir à distance sur le frein continu à air comprimé, du système Westinghouse ; 3° rendant impossible l'engagement en sens inverse de deux trains sur la même voie ; 4° fournissant à tout train partant d'une gare, le moyen de s'annoncer lui-même à la station voisine. »

— M. E. Fournier adresse une note ayant pour titre : « Prévisions certaines sur la marche, la force et la durée d'un ouragan. » — Renvoi à la commission.

— Sur l'influence de la réfraction dans la réduction fil à fil des observations d'un passage méridien. Note de M. G. Rayet, présentée par M. Wolf.

— Détermination directe (c'est-à-dire sans faire usage d'aucune formule) de la compressibilité du verre, du cristal et des métaux jusqu'à 2,000 atmosphères. Note de M. E.-H. Amagat.

— Sur la différence de potentiel des métaux en contact. Note de M. A. Potier, présentée par M. Mascart.

— Sur les phénomènes actino-électriques. Note de M. J. Borgman, présentée par M. G. Lippmann.

— Sur l'intensité des effets téléphoniques. Note de M. E. Mercadier.

— Sur la vitesse de transformation de l'acide métaphosphorique eu acide pyrophosphorique et orthophosphorique. Note de M. Paul Sabatier.

— Sur la séparation du cobalt et du nickel après oxydation en liqueur ammoniacale. Note de M. Adolphe Carnot, présentée par M. Friedel.

— Sur la solubilité des sels. Note de M. H.-W. Bakhuis-Roozeboom, présentée par M. Friedel.

— Préparation des éthers chlorhydriques à l'aide des alcools saturés d'acide chlorhydrique et chauffés en vase clos avec une forte dose d'acide chlorhydrique très concentré. Note de M. H. Malbot, présentée par M. Friedel.

« On a souvent conseillé, pour la préparation des éthers chlorhydriques, de saturer d'abord l'alcool d'acide chlorhydrique et de chauffer la solution en vase clos.

« Cette disposition semblait préférable à celle qui eût consisté à chauffer l'alcool avec de l'acide chlorhydrique aqueux ; on espérait ainsi réduire au minimum l'action saponifiante de l'eau et reculer le plus possible la limite de l'éthérification. C'est le contraire qui a lieu en réalité.

« D'abord, il s'en faut, et souvent de beaucoup, que l'alcool (surtout bien exempt d'eau) dissolve son équivalent d'acide chlorhydrique. On est donc bien loin de réaliser des conditions favorables à l'éthérification de l'alcool. On favorise, au contraire, l'éthérification de l'acide, et, au moment de l'équilibre, il y a en présence des quantités de même ordre d'éther, d'eau et d'alcool, et très peu d'acide.

« Si donc l'on envisage, d'une part, les actions antagonistes de l'eau et de l'acide (sans avoir égard à l'alcool excédant), on voit que, contrairement à la prévision admise, l'influence de l'eau est le plus favorisée ; il est vrai que si, d'autre part, on considère les actions également antagonistes de l'eau et de l'alcool excédant, la prépondérance appartient à l'excès d'alcool.

« Mais, quand on veut éthérifier un alcool, ce n'est point par un excès d'alcool, mais bien par un excès d'acide, qu'il faut s'opposer à la décomposition de l'éther.

« C'est aller contre son but que d'employer trop peu d'acide pour avoir moins d'eau. Ce qui importe, c'est beaucoup moins la quantité absolue d'eau que la proportion relative d'eau et d'acide.

« Si l'on fait en sorte que l'eau soit toujours chargée d'une quantité suffisamment grande d'acide chlorhydrique, son action saponifiante sera jusqu'à la fin compensée, et au delà, par l'action éthérifiante de l'acide.

« C'est le résultat que j'ai obtenu en saturant d'abord parfaitement l'alcool d'acide chlorhydrique et l'additionnant ensuite d'une forte dose, convenablement calculée, d'acide chlorhydrique au maximum de concentration.

« Le titre acide du système diminue à mesure que l'éthérification s'effectue, mais le volume de l'eau produite, jointe à l'eau primitive, est tel que le titre acide présente encore, à la fin, une valeur élevée.

« Cette disposition est tellement efficace qu'elle rend l'éthérification à très peu près intégrale, et en un temps très court.

« On s'en rendra compte aisément si l'on observe que la condition signalée par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles comme capable de conduire au premier résultat est réalisée ici. En effet, le système, homogène au début, devient bientôt hétérogène; l'éther se sépare en couche surnageante; l'alcool et l'acide restent en présence dans la couche inférieure, et l'eau n'a guère contact avec l'éther qu'à la surface de séparation des deux couches. »

— Sur la méthylacétanilide. Note de M. H. Giraud, présentée par M. Friedel.

« Les comptes rendus pour la séance du 18 mars (voir *Moniteur scientifique*, p. 611) renferment une note du docteur Dujardin-Beaumetz sur les propriétés médicales d'une substance préparée par M. Brigonnet sous le nom d'*exalgine*. Ce corps, d'après la note, porte le nom scientifique de « orthométhylacétanilide et peut exister, comme tous les « dérivés aromatiques, sous les trois modifications ortho, para et méta ».

« Or, le nom d'*orthométhylacétanilide* ne peut s'appliquer qu'à un corps décrit par Beilstein et Kuhlberg sous le nom d'*acétoorthotoluide* et préparé au moyen de l'orthotoluidine et de l'acide acétique.

« La substance préparée par M. Brigonnet n'est pas nouvelle; elle a été décrite par M. Hofmann en 1874; sa vraie désignation est *méthylacétanilide*, et elle ne peut pas exister sous trois modifications, car le radical phényle contenu dans sa molécule n'est pas substitué.

« On utilise ce corps, dans les laboratoires, pour préparer la monométhylaniline pure et on le fabrique en grand, à bas prix, au moyen de la monométhylaniline, dont la préparation est devenue industrielle.

— De l'analyse des quinquinas et de la solubilité relative des principes immédiats qu'ils contiennent dans l'eau, l'alcool et l'acide chlorhydrique étendu. Note de M. Ed. Landrin, présentée par M. P.-P. Dehérain.

« Il m'a paru intéressant, pour me rendre compte de la valeur relative des préparations médicinales du quinquina, de rechercher si l'on pouvait facilement épuiser ces écorces par certains dissolvants et en extraire la totalité des alcaloïdes qu'elles contiennent. Le type du quinquina que j'ai choisi pour mes essais est le *quinquina succirubra*, provenant des cultures du gouvernement hollandais à Java. Avant de donner les résultats obtenus, je décrirai rapidement la méthode que j'emploie, depuis de longues années, pour l'analyse des quinquinas, et qui m'a toujours fourni les meilleurs résultats dans ma pratique journalière, résultats absolument concordants pour une même écorce.

« On prend 300 grammes du quinquina à essayer, qu'on réduit en poudre assez fine pour passer au tamis n° 40; d'autre part, on prépare un lait de chaux avec 75 grammes de chaux caustique, on y ajoute 75 grammes d'une solution de soude caustique à 40° Baumé et 1 litre d'eau. On verse le quinquina dans ce mélange, de manière à en faire

une bouillie bien homogène. Si le mélange était trop épais, on pourrait l'étendre d'un peu d'eau.

« J'attache une grande importance à l'emploi du mélange des deux alcalis pour mettre en liberté la totalité des alcaloïdes du quinquina; en effet, c'est seulement depuis que j'ai recours à cette méthode que mes résultats n'ont différé au maximum que de 1 pour 1000, alors que j'obtenais des écarts bien plus considérables en me servant des méthodes que j'ai décrites en 1877. Le mélange fait, on verse sur le quinquina 2 litres d'huile de schiste, qu'on porte à la température de 100° pendant vingt minutes, en agitant constamment le quinquina et l'huile pour que le tout soit constamment en contact; on décante ensuite l'huile saturée d'alcaloïdes qu'on remplace par 2 litres d'huile et l'on recommence exactement la même opération. On a donc, en résumé, tous les alcaloïdes du quinquina en solution dans 4 litres d'huile. Le premier lavage entraîne en moyenne les 9/10 des alcaloïdes; c'est ainsi que, dans une opération, on a retiré des deux premiers litres d'huile 11 gr. 450 de sels cristallisés, et des deux derniers litres 1 gr. 710. Un troisième lavage à l'huile serait inutile.

« Les 4 litres d'huile de schiste chaude sont ensuite lavés, d'abord avec 75 centimètres cubes d'eau acidulée à l'acide sulfurique à 1/10 additionnée de 150 centimètres cubes d'eau, pendant dix minutes, puis le liquide acide est décanté. Cette opération est renouvelée, une seconde fois, avec les mêmes quantités des mêmes liquides, et, une troisième fois, avec des quantités deux fois moindres. On réunit les deux premières liqueurs acides et on les neutralise à l'ébullition avec de l'ammoniaque pour en séparer les résines; on opère de même avec le troisième liquide acide qui sert à laver le filtre de la première opération. Par refroidissement, la proportion d'eau acide, par rapport au quinquina employé, est telle que la plus grande partie des sels alcaloïques cristallisent en moyenne les 9/10. On sépare ces sulfates par filtration et les eaux mères sont précipitées par la soude caustique; les alcaloïdes essorés, séchés et pressés, sont repris par la plus petite partie d'eau acidulée pour les transformer en sulfates sans acifier la liqueur. La totalité des sulfates est pesée et leur séparation effectuée par les méthodes connues (1).

« En opérant ainsi, j'ai trouvé que le *quinquina succirubra*, dont je me proposais l'examen, contenait par kilogramme :

	gr.
Alcaloïdes totaux	75,92
Sels cristallisables	51,83
Sulfate de quinine	21,27

« Ayant ainsi déterminé la composition de ce quinquina, j'ai cherché l'action qu'exerçaient sur lui les différents liquides employés habituellement à l'épuisement.

« J'ai d'abord traité par l'eau bouillante jusqu'à complet épuisement, puis séché, pesé et analysé. En tenant compte de l'eau, sa composition peut être ainsi représentée :

Eau	100
Matières extractives solubles dans l'eau	340
Matières insolubles	560
	1000

	Alcaloïdes totaux	Sels cristallisables.	Sulfate de quinine.
Partie soluble	64,42	43,49	15,85
Partie insoluble	11,50	8,34	5,42

« L'eau suffit donc pour enlever au quinquina la plus grande partie des principes actifs qu'il contient.

« Les mêmes expériences ont été faites en traitant le quinquina par l'alcool à 90° et par l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique (méthode de M. de Vrij); les résultats obtenus sont les suivants :

(1) Pour de plus amples détails concernant la fin de l'analyse et la séparation du sulfate de quinine, voir ma thèse présentée à l'École de pharmacie en 1877.

	par l'alcool.	de Vrij.
	gr.	gr.
Eau	100	100
Matières extractives solubles	325	260
Matières extractives insolubles	575	640

	Alcaloïdes.	Sels cristallisables.	Sulfate de quinine.	Alcaloïdes.	Sels cristallisables.	Sulfate de quinine.
Partie soluble	65,97	45,71	18,27	58,68	39,61	13,88
Partie insoluble	9,95	6,12	3,00	17,24	12,22	7,39

« L'alcool enlève au quinquina sensiblement autant de principes extractifs et d'alcaloïdes que l'eau; mais l'acide chlorhydrique étendu en enlève un peu moins que les deux premiers dissolvants, contrairement à ce qui est généralement admis. Par contre, l'épuisement avec ce dernier réactif exige beaucoup moins de liquide que les deux premières méthodes; de plus, l'extrait obtenu, ramené au poids du quinquina employé, est beaucoup plus soluble dans les dissolvants, et notamment dans l'eau; il possède, en outre, une saveur bien plus franche que les extraits aqueux et alcoolique et me paraît pour ces raisons devoir leur être préféré. Dans une prochaine communication, j'examinerai le dosage et la séparation des principes extractifs solubles du quinquina autres que les alcaloïdes qu'il renferme. »

— Sur la solubilité de divers minéraux dans l'eau de mer. Note de M. J. Thoulet.

— Sur les formations de recouvrement chez l'*anatise* et le *pollicipes*. Note de M. R. Koehler, présentée par M. H. de Lacaze-Duthiers.

— Nouvelles observations sur les terrains tertiaires supérieurs de la région de Pézenas (Hérault). Note de M. de Rouville, présentée par M. Hébert.

— Les terrains crétacés des environs de Tiaret et de Frenda (province d'Oran). Note de M. Jules Welsch, présentée par M. Hébert.

— Sur la météorite d'Eagle-station, nouveau spécimen de brahimite. Note de M. Stanislas Meunier.

« La collection du Muséum d'histoire naturelle vient de s'enrichir d'un bel échantillon de météorite qui provient d'un bloc de 36 kil. 500, découvert en 1880 à Eagle-station, Carroli County, Kentucki. — Ce bloc gisait non loin d'un *mound* ou tertre préhistorique, dans lequel on en trouva quelques fragments détachés par les hommes primitifs et convertis en pendants d'oreilles. J'ai soumis cette météorite à une étude lithologique dont le résultat est qu'il y faut voir un nouvel échantillon de l'intéressante roche cosmique que j'ai désignée en 1870 sous le nom de brahimite, et qui n'était représenté jusqu'ici que par la masse découverte à Brahim (Russie) en 1822; il est d'un haut intérêt de constater l'identité que présente avec elle la météorite américaine. »

— Action du bacille pyocyanique sur la bactéridie charbonneuse. Note de M. Charrin et L. Guignard.

Séance du 15 avril 1889. — M. le Président annonce à l'Académie que, en raison des fêtes de Pâques, la séance de lundi prochain 22 avril sera remise au mardi 23 avril.

M. le Président rappelle à l'Académie la perte douloureuse qu'elle a faite dans la personne de M. Chevreul, membre de la section de chimie, décédé le 9 avril 1889, et s'exprime en ces termes :

« Messieurs,

« La famille de M. Chevreul a désiré qu'aucun discours ne fût prononcé à ses obsèques ; mais je ne crois pas aller contre ses désirs en me faisant l'interprète des regrets de l'Académie, cette seconde famille qu'il a tant aimée.

« L'Institut perd en M. Chevreul son vénéré doyen, et l'Académie des sciences une de ses gloires les plus pures, la véritable incarnation de ses meilleures traditions de bonne confraternité et de travail assidu. N'est-ce pas en effet M. Chevreul qui, pendant sa longue carrière, nous a donné à tous l'exemple d'un dévouement complet à la science et d'une assiduité à nos séances qui ne s'est jamais démentie ?

« Lorsque M. Chevreul se nommait lui-même le doyen des étudiants de France, il nous enseignait que, dans la science, il y a toujours à apprendre et que tout individu qui s'arrête est bientôt dépassé par ses émules ou ses successeurs.

« Pendant les soixante-trois ans qu'il a appartenu à l'Académie des sciences, M. Chevreul n'a cessé de lui communiquer le fruit de ses découvertes et de ses observations, et les nombreux mémoires dont il a enrichi nos différents recueils resteront comme les témoins éclatants de son incessante activité.

« Il y a trois ans, lorsque le monde entier s'est associé aux témoignages de respect et de profonde sympathie que la France a prodigués à M. Chevreul, à l'occasion de son centenaire, ses innombrables travaux, son génie d'observation ont été loués et appréciés comme il convenait, et ses élèves, qui s'appellent maintenant *légion*, ont tenu à honneur de lui apporter le tribut de leur admiration pour les méthodes si exactes qu'il leur a transmises et pour les connaissances aussi variées qu'étendues qu'ils ont puisées dans son long enseignement.

« Il est donc inutile de les énumérer ici, et je me bornerai à rappeler que les travaux sur les corps gras, depuis longtemps classiques, ainsi que les essais de classification scientifique des couleurs suffisent pour assurer un souvenir impérissable au nom de M. Chevreul. »

M. le Président donne lecture d'un télégramme de S. M. dom Pedro d'Alcantara, exprimant ses regrets à l'Académie pour la perte qu'elle vient de faire.

La séance publique est levée en signe de deuil.

Dépouillement de la correspondance.

— Recherches sur la série thionique, par M. Berthelot.

« Nul métalloïde ne fournit une variété de combinaisons oxygénées comparable à celle des acides dérivés du soufre et spécialement aux acides de la série dite *thionique*, dans lesquels à un même poids d'oxygène sont combinés des poids de soufre multiples les uns des autres : l'étude thermo-chimique de ces acides offre un intérêt tout particulier pour la discussion des lois générales des phénomènes. J'ai déjà étudié sous ce rapport la chaleur de formation de l'acide sulfureux, de l'acide hydrosulfureux et de l'acide persulfurique, et j'ai découvert récemment une méthode nouvelle qui permet de mesurer celle de presque tous les termes de la série thionique, tels que les acides hyposulfureux, trithionique, tétrathionique et pentathionique. Ce sont ces résultats que je vais exposer.

« La méthode que j'ai employée consiste à oxyder les sels des acides thioniques, préalablement dissous, au moyen du brome dissous soit dans l'eau, soit, et mieux, dans le bromure de potassium (par exemple, $KBr = 119$ grammes, 1 dissous dans 5 litres d'eau, avec addition de $Br = 80$ grammes.

« En opérant avec un excès de brome, tel qu'un poids double du chiffre théoriquement nécessaire, l'oxydation du sel thionique s'effectue dans l'espace de quelques minutes et elle change complètement l'acide du sel en acide sulfurique, ainsi que j'ai pris soin de le vérifier par un double contrôle, à savoir : le titrage du brome consommé, et la précipitation du sulfate de baryte, après destruction immédiate de l'excès de brome resté libre, à l'aide d'un agent réducteur. Cette méthode s'applique très nettement aux acides trithionique, tétrathionique et pentathionique, ainsi qu'à l'acide hyposulfureux ; mais l'oxydation de l'acide dithionique est beaucoup trop lente pour permettre d'y recourir.

« Voici le résumé des résultats ; le détail en sera donné dans les *Annales de Chimie et de Physique.* »

Expériences sur la putréfaction et sur la formation des fumiers, par M. J. REISET. Comme je l'ai annoncé dans une précédente communication, je viens produire les détails et les calculs des expériences A, B, C (Voir le *Compte rendu*, six pages).

— Marche des tempêtes dans les diverses régions du globe, par M. H. FAYE.

— Observations de la comète Barnard (1889, 31 mars), faites à l'observatoire d'Alger au télescope de 0m50, par MM. TRÉPIED, RAMBAUD et RENAUX.

— Sur l'énergie utilisable et le potentiel thermo-dynamique. Note de M. GOUY.

— Sur l'intensité des effets téléphoniques. Note de M. E. MERCADIER.

— Sur l'enroulement des bobines de résistance destinées aux mesures par les courants alternatifs. Note de M. G. CHAPERON, présentée par M. Cornu.

— Sur la solubilité des sels. Réponse à M. Roozeboom. Note de M. H. LE CHATELIER, présentée par M. Friedel.

— Sur la vitesse de transformation de l'acide métaphosphorique en présence des acides et des alcalis, par M. PAUL SABATIER.

— Recherches sur quelques nouveaux sulfures métalliques. Note de MM. ARM. GAUTIER et L. HALOPEAU.

Ces sulfures sont obtenus par l'action que le sulfure de carbone exerce au rouge sur divers métaux. Ce sont ces sulfures ainsi produits qu'ils se proposent de décrire ; une seconde communication complétera cette étude.

— Contribution à l'étude des ptomaïnes. Note de M. ŒCHSNER DE CONICK.

— Sur la chaleur de combustion de quelques corps organiques de M. OSSIPOFF.

— Sur les malonates de chaux et de strontiane. Note de M. MASSOL.

— Nouvelle synthèse opérée à l'aide de l'éther cyanosuccinique. Ether benzylcyanosuccinique. Note de M. L. BARTHE, présentée par M. Friedel.

— Sur le dosage de l'azote organique par la méthode des volumes, de la chaux sodée et de Kjeldahl. Note de M. L. L'HÔTE.

« L'auteur revient sur le procédé de Kjeldahl, vanté par les uns et décrié par les autres et voici la confirmation de son ancienne opinion qui est loin de lui être favorable. Or, M. L'Hôte est un chimiste habile et expérimenté ; il est donc nécessaire d'en tenir compte. Voici ce qu'il dit dans ce nouveau mémoire :

« Au résumé, à mon avis, la méthode de Kjeldahl ne présente pas la simplicité, la rapidité et la sûreté de la méthode par la chaux sodée. Contrairement à l'opinion émise par MM. Aubin et Alla, elle donne, non pas des chiffres plus élevés, mais des chiffres comparables à ceux de la chaux sodée lorsque la liqueur acide à distiller est décolorée. Cette transformation de l'azote organique en azote ammoniacal, facile pour des substances cristallisées comme l'oxamide, la caféine, l'urée, n'est pas toujours possible, même au bout d'un temps relativement considérable, pour beaucoup de produits agricoles. »

— A propos de l'action de l'oxyde de carbone sur la germination, par M. G. LINOSSIER.

— Nouvelle preuve de la transmissibilité de la pneumo-entérite aux diverses espèces animales de la ferme. Note de V. GALTIER, présentée par M. Chauveau.

— Recherches bactériologiques sur la désinfection des locaux par les substances gazeuses et en particulier par l'acide sulfureux. Note de MM. H. DUBIEF et L. BRUHL.

« De nos expériences, on peut tirer les conclusions suivantes :

« 1° L'acide sulfureux gazeux a une action microbicide évidente sur les germes contenus dans l'air ; 2° Cette action se manifeste surtout lorsque le milieu est saturé de vapeur d'eau ; 3° L'acide sulfureux agit surtout sur les germes de bactéries ; 4° L'acide sulfureux employé à l'état pur peut détruire, lorsque son action est prolongée, des germes, même à l'état sec. »

Comité secret à 3 heures et demie.

UN NOUVEAU MÉTAL

Nous trouvons dans plusieurs gazettes scientifiques allemandes des notes sur un nouveau métal que le docteur Gerhard Krüss aurait découvert et qui serait allié assez généralement au nickel et au cobalt.

Dans sa séance du 11 janvier 1889, dit entre autres le *Chemiker Zeitung*, 1889, n° 8, p. 113, le docteur G. Krüss a annoncé à la Société chimique de Munich que le cobalt et le nickel, considérés jusqu'ici comme des corps simples, sont en réalité formés par des alliages en proportions diverses de trois éléments.

Voici les détails que publie l'auteur (*Ibid.*).

« Une étude de l'historique du cobalt et du nickel montre qu'il y a peu d'éléments dont l'équivalent ait été déterminé aussi souvent. Il s'agissait surtout de savoir si ces corps ont le même équivalent, comme l'avait admis Berzélius, ou si ces équivalents sont différents.

D'après Clemens Zimmermann, on aurait, pour les poids atomiques :

$$Co = 58.74$$
$$Ni = 58.56$$

Ces valeurs cadrent très bien avec la classification mendelevienne.

L'auteur, en collaboration avec Schmidt, a cherché à déterminer à nouveau les équivalents du cobalt et du nickel en appliquant une méthode proposée il y a une vingtaine d'années par Clemens Winkler. Cette méthode consiste à traiter une solution de chlorure d'or ou mieux de chlorure double d'or et de sodium, par le nickel ou le cobalt métallique et à peser l'or déplacé.

Le poids atomique de l'or venant d'être déterminé avec une précision très grande par les récentes études de l'auteur, ainsi que par Thorpe et Laurie (1), il était intéressant de fixer les rapports Au : Ni et Au : Co, comme vérification des poids atomiques de Zimmermann.

Or, nous n'avons jamais réussi à déplacer quantitativement l'or d'une solution de chlorure ou de chlorure double neutre ; nous avons constaté que, par un phénomène de polarisation, l'or entraîne toujours avec lui de petites quantités de cobalt ou de nickel. Pour connaître ces quantités, nous avons repris l'or, après pesée, par l'eau régale, nous avons neutralisé et précipité l'or par l'acide sulfureux.

Le second poids a toujours été trouvé inférieur au premier. Attribuant la différence au cobalt ou nickel entraîné, nous en avons tenu compte dans le calcul des rapports Au : Co ou Au : Ni.

Les équivalents ainsi déterminés étaient différents d'une expérience à l'autre. La persistance de ces écarts, malgré les soins les plus minutieux, échappait à toute explication préalable.

En examinant l'or reprécité par l'acide sulfureux, nous avons observé les faits suivants. Lors du lavage, les premières liqueurs passaient colorées en rouge par le chlorure de cobalt ; à la fin la nuance virait au vert très pâle, à peine sensible à l'œil. Nous avons recueilli à part les eaux de lavage vertes et après évaporation dans la capsule de platine et calcination, nous avons eu de petites quantités d'un oxyde soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud avec une belle couleur verte. Après refroidissement la liqueur est à peu près incolore. L'ammoniaque en déplace un hydrate d'oxyde blanc, insoluble dans un excès de réactif. Le sulfure correspondant est noir. Par réduc-

(1) Au, d'après Thorpe et Laurie, 1887 = 196,85 (O = 15.96).
Au, d'après G. Krüss, 1887 = 196,64.

tion, nous obtenons un métal en poudre noire. Toute une série de réactions nous a convaincu que le corps que nous avions entre les mains n'est identifiable avec aucun des éléments connus. »

Nous croyons nécessaire d'attendre la relation de nouvelles expériences avant d'admettre comme établie l'existence du nouveau métal de M. Gerhard Kruss. Jusqu'ici nous ne voyons là que quelques colorations anormales ; et il convient d'être d'autant plus prudent, dans les conclusions à en tirer, que le cobalt et le nickel sont précisément des types de métaux caméléons, dont les sels passent d'une nuance à l'autre, sous des influences souvent peu appréciables.

Ceci soit dit sans diminuer l'intérêt des recherches de M. Gerhard Kruss auxquelles nous applaudirions de tout cœur, quand elles n'auraient pour résultat que de trancher une bonne fois la question si controversée de l'égalité ou de l'inégalité des équivalents Co et Ni.

CHOIX DE BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES ET SUR CEUX QUI S'Y RAPPORTENT

Année 1888. — Octobre.

ARTS CHIMIQUES.

PRODUITS CHIMIQUES.

— 192305. — 8 août 1888, Société Dahl et Cᵉ, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de fabrication d'une nouvelle thioparatoluidine sulfonée.

— 192353. — 11 août 1888, Société dite : Badische Anilin et Soda Fabrik, représentée par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédés et appareils destinés à la production industrielle, au magasinage et au transport du chlore liquide.

— 192358. — 8 août 1888, Société Eymonnet frères, rue Berbirey, 6, à Dijon. — Papier iodé *Eymonnet* dit : l'*Iodogène*, constituant un nouveau procédé d'emmagasinage de l'iode, permettant de l'obtenir libre à volonté.

— 192433. — 16 août 1888, Averdam, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de traitement de phosphates de fer et d'aluminium au moyen de sulfate d'alcali et de carbone.

— 192463. — 17 août 1888, Liebermann et Giesel, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Transformation des alcaloïdes amorphes des feuilles de coca en ecgonine et benzoylecgonine.

— 192559. — 23 août 1888, Vialleix, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. Nouveau procédé de blanchiment des colles et gélatines.

— 192593. — 25 août 1888, Spilker et Love, représentés par Dittman, avenue de l'Opéra, 37, Paris. — Nouveau procédé pour la fabrication de la soude, de la potasse et du chlore.

— 192658. — 28 août 1888, Rohart fils, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau procédé de fabrication des glycérines des fabriques.

— 192737. — 3 septembre 1888, Martin, rue des Moulins, 12, Paris. — Perfectionnements dans la production des oxydes de strontium et de barium.

— 102770. — 4 septembre 1888, SOMMER, représenté par la Société Marillier et Robelet, boulevard Bonne-Nouvelle, 42, Paris. — Amélioration dans la fabrication et l'application des composés du chlorure de soufre avec les corps gras.

— 192857. — 8 septembre 1888, BONNEVILLE, rue de Château-Landon, 3, Paris. — Nouveau procédé de production instantanée et constante d'hydrogène et ses nouvelles applications.

— 192881. — 10 septembre 1888, CHAMAYOU, place Pey-Berland, 24, à Bordeaux. — Epurateur d'eaux.

— 192962. — 13 septembre 1888, SOCIÉTÉ H. DELAUNAY ET Cᵉ, représentée par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Système de lavage des argiles phosphatées pour la séparation des phosphates et des argiles.

— 192968. — 13 septembre 1888, VINCENT ET DELACHANAL, représentés par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Procédé de fabrication industrielle de l'iodoforme, et application de ce procédé à l'extraction de l'iode des produits naturels ou industriels qui le contiennent.

— 192982. — 15 septembre 1888, VARANGOT et WANDENBERG, rue des Quatre-Fils, 5, Paris. — Nouvelle composition filtrante, dénommée *Hydrolitre*.

MATIÈRES COLORANTES, ENCRES.

— 192331. — 10 août 1888, MARTIUS, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de préparation de matières colorantes brunes qui teignent directement le coton non mordancé.

— 192532. — 24 août 1888, SOCIÉTÉ BADISCHE ANITINET SODA FABRIK, représentée par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Préparation de nouvelles matières colorantes bleues et vertes dérivées du bleu d'alizarine.

— 192589. — 24 août 1888, COMPAGNIE PARISIENNE de couleur d'aniline, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de production de matières colorantes.

— 192604. — 25 août 1888, HEIDEMANN, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de fabrication de matières colorantes organiques sous forme de grains ne dégageant pas de poussières.

— 192628. — 27 août 1888, SOCIÉTÉ DAHL ET Cᵉ, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Mode de préparation de matières colorantes par l'emploi de l'acide sulfonique de la paratoluidine sulfonée.

— 192675. — 20 août 1888, SOCIÉTÉ GILLIARD, P. MONNET ET CARTIER, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Matière colorante du groupe de la métamido phénol phtaline.

— 192743. — 3 septembre 1888, SOCIÉTÉ ANONYME, COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de préparation des acides sulfoniques des métaux tétralkyldiamido triphénylméthanes et de leurs alkyléthers.

— 192777. — 4 septembre 1888, SOCIÉTÉ ANONYME, COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de production de dérivés des métaoxytriphénylméthanes.

— 192807. — 5 septembre 1888, même Société. — Procédé de production de matières colorantes vertes et bleus vertes.

— 192852. — 7 septembre 1888, SOCIÉTÉ DAHL ET Cᵉ, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23 Paris. — Mode de préparation de la métaoxylènine sulfonée, de la transformation de celle-ci en acides sulfoniques, et fabrication de matières colorantes azoïques à l'aide de ces deux corps.

— 192981. — 19 septembre 1888, Richez, route de Bapaume, 1, à Cambrai. — Obtention du bleu d'aniline soluble.

— 192987. — 15 septembre 1888, Société pour l'industrie chimique, a Bale, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveaux produits colorants et leurs procédés de fabrication.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIBLES.

— 192369. — 13 août 1888, Lafaye, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Perfectionnement dans la fabrication des substances explosives.

— 192683. — 30 août 1888, Sioberg, représenté par Mennous jeune, boulevard des Capucines, 24, Paris. — Nouvel explosif dit : *Nitrolactos.*

— 192819. — 6 septembre 1888, Burton, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Nouvelle poudre à canon pouvant servir aux canons, aux armes à feu, aux projectiles, etc.

— 192957. — 13 septembre 1888, Chandelon, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Explosifs nouveaux destinés au tir dans les armes à feu, aux travaux des mines, au chargement des projectiles creux et désignés sous le nom de *catactines.*

— 192974. — 14 septembre 1888, Lamm, représenté par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Masse protectrice pour explosifs.

— 193039. — 18 septembre 1888, Franckel, représenté par Mennous jeune, boulevard des Capucines, 24, Paris. — Explosif perfectionné.

CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMERIE.

— 192259. — 6 août 1888, Maggiorani, représenté par Vinck, rue de Turbigo, 44, Paris. — Fabrication perfectionnée de produits pour la toilette, tels que poudres, pains, pastilles, pommades et savons, avec la terre alcaline de *nocera umbra.*

— 192474. — 18 août 1888, Locktine, représenté par la Société Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Procédé de fabrication de savon acide.

— 192525. — 21 août 1888, Lord, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Perfectionnements dans le traitement des huiles pour les épurer (brevet anglais).

— 193000. — 5 septembre 1888, dame Gousset de la Chapelle, au faubourg le Kantava, à Constantine (Algérie). — Fabrication de l'eau de Ninon de Lenclos, dite : *Eau souveraine.*

ESSENCES, RÉSINES, CIRES, CAOUTCHOUC.

— 192533. — 22 août 1888, Ponson, rue Charlot, 25, Paris. — Vernis colorant à base de celluoïd, pouvant s'appliquer sur le celluloïd, le bois, le papier, le tissu et tous les végétaux ainsi que les minéraux par polis.

SUCRE.

— 192213. — 3 août 1888, Markl, représenté par Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Nouveau procédé pour fabriquer de la glucose cristalline (œnoglucose) ayant un quotient de pureté d'environ 97 pour 100 et pour décolorer les jus sans les filtrer par le noir animal.

— 192306. — 8 août 1888, Depoully et Leplay, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Mode de préparation des papiers parchemins et autres papiers destinés aux opérations de l'osmos.

— 192748. — 3 septembre 1888, Manoury, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouvelle méthode d'épuration et décoloration des jus sucrés, extraits de la betterave, de la canne, du sorgho, etc.

— 192918. — 11 septembre 1888, Fontaine et Labarre, représentés par Roussel, rue de Bondy, 48, Paris. — Nouvelle méthode de traitement des jus sucrés, évitant la filtration sur noir.

BOISSONS.

— 192379. — 17 août 1888, Benoist, à Saint-Romain-de-Colbosc (Seine-Inférieure). — Nouveau procédé de fabrication des cidres.

— 192625. — 27 août 1888, Carpentier, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système de cuve pour l'oxygénation et le refroidissement des moûts de brasserie et autres, à l'abri des germes de l'air.

— 192940. — 12 septembre 1888, Bocquillon-Marchais, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 43, Paris. — Procédé de champanisation des cidres de pommes et de poires.

VIN, ALCOOL, ÉTHER, VINAIGRE.

— 192321. — 9 août 1888, Christophe, représenté par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, à Paris. — Nouveau procédé de rectification des flegmes d'industrie et des alcools impurs.

— 192333. — 10 août 1888, Bergmann, représenté par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Eprouvette en verre pour contrôler la pureté et la provenance des vins.

— 192370. — 13 août 1888, Roussan, représenté par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Perfectionnement au procédé d'épuration des flegmes d'industrie breveté au profit de MM. Bang et Ruffin, le 17 août 1883, sous le numéro 157095.

— 192547. — 22 août 1888, Olivier de Rawton, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé d'extraction des principes constituants des vins abandonnés dans les marcs de raisin.

SUBSTANCES ORGANIQUES, ALIMENTAIRES ET AUTRES ET LEUR CONSERVATION.

— 192738. — Septembre 1888, Gorges, rue des Acacias, 28, Paris. — Différents procédés de conservation instantanée des viandes de boucherie, volailles et gibier à l'état cru.

— 192950. — 13 septembre 1888, Bousquet, à Clermont-Ferrand. — Produit gazeux pour la conservation du lait.

— 192921. — 11 septembre 1888, Salmon, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé et appareil pour dégeler et reconstituer les viandes et toutes les matières organiques ou autres, conservées par réfrigération, dit : *Système reconstituteur*.

— 192956. — 13 septembre 1888, Watson et Lafabrèque, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de décongélation des viandes conservées par le froid.

ARTS TEXTILES.

TEINTURE, APPRÊTS ET IMPRESSION.

— 192196. — 2 août 1888, Société Leblois, Piéeni et Cᵉ, représentée par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Système perfectionné de blanchiment ou teinture, sans détérioration ni feutrage de toutes matières textiles en général.

— 192497. — 20 août 1888, Leroux et Fischbach, boulevard Saint-Germain, 226, Paris. — Nouveau procédé dénommé: *Peinture cuite au four sur feuilles métalliques mobiles.*

— 192538. — 22 août 1888, Grawitz, rue d'Alsace-Lorraine, 24, à Saint-Maur-les-Fossés (Seine). — Perfectionnements dans la teinture avec les alcaloïdes.

— 192817. — 6 septembre 1888, Loktine, représentée par Elsner et Nanhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Procédé pour aviver les marchandises teintes à l'alizarine, à l'anthrapurpurine, à la flavopurpurine, à la coérucéine, etc.

MINES ET MÉTALLURGIE.

FER ET ACIER.

— 192201. — 2 août 1888, Gubbins, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication du fer forgé.

— 192455. — 17 août 1888, Stocт van Oldructenborgh et Société anonyme des aciéries d'Angleur, représentés par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Procédé de désulfuration et d'épuration de la fonte et de ses dérivés.

— 192637. — 28 août 1888, Darby, représenté par Mennous jeune, boulevard des Capucines, 24, Paris. — Perfectionnement dans la fabrication de l'acier ou du fer.

— 192696. — 31 août 1888, Blanchet, représenté par Maulvaut, rue de Richelieu, 15, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'acier.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER.

— 192601. — 25 août 1888, Lévy, rue Lafayette, 120, Paris. — Dépôts métalliques au trempé sur le fer, la fonte et l'acier.

— 192682. — 30 août 1888, Park, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Perfectionnements dans l'obtention du chrôme (brevet anglais).

— 192310. — 9 août 1888, Ostermann et Lacroix, représentés par les sieurs Freydier-Dubreuil et Janicot, rue de l'Hôtel-de-Ville, 31, à Lyon. — Nouvel alliage antimignétique.

— 192313. — 11 août 1888, Ostermann et Prip, représentés par les sieurs Freydier-Dubreuil et Janicot, rue de l'Hôtel-de-Ville, 31, à Lyon. — Nouvel alliage antimagnétique.

— 192519. — 17 août 1888, Tribbensec, représenté par Roussel, rue de Bondy, 48, Paris. — Procédé pour le plombage du cuivre, du fer et des autres métaux.

— 192841. — 7 septembre 1888, Société industrielle et commerciale des métaux, représentée par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Perfectionnements dans les alliages métalliques.

— 192845. — 7 septembre 1888, Société le ferro-nickel, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé de fabrication du cupro-fer et du ferro-cuivre.

— 192853. — 7 septembre 1888, De Rottermund, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé perfectionné d'extraction de l'or et autres métaux de tous les minerais aurifères, sables et résidus contenant de l'or.

— 192927. — 12 septembre 1888, Diehl, représenté par Galon, rue de la Banque, 18, Paris. — Séparation de l'aluminium et de ses alliages et de ses combinaisons avec le fluor par voie électrolytique ou métallurgie chimique.

CÉRAMIQUE.

— 192326. — 9 août 1888, Moszczensky, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Fabrication de creusets, pots, briques et blocs pour fourneaux.

PAPETERIE.

— 192327. — 14 août 1888, Faure, place du Champ-de-Foire, à Limoges. — Perfectionnement apporté dans la fabrication du papier de paille.

— 192466. — 17 août 1888, Selkire, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements dans le traitement des matières végétales servant à la fabrication de la pâte à papier.

CUIRS ET PEAUX.

— 192867. — 8 septembre 1888, Bellot, rue du Faubourg-Saint-Antoine, 95 et 97, Paris. — Fabrication du cuir de Venise.

Novembre.

ARTS CHIMIQUES.

PRODUITS CHIMIQUES.

— 193055. — 18 septembre 1888, Morris, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Perfectionnements apportés à la fabrication du blanc de céruse, ainsi qu'aux moyens et appareils servant à cette fabrication.

— 193119. — 21 septembre 1888, Archereau, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de suroxydation des protoxydes hydratés de fer, de manganèse et autres métaux obtenus par voie de précipitation chimique.

— 193139. — 22 septembre 1888, Société veuve Lavie et Cᵉ, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Fabrication du sulfate de cuivre.

— 193246. — 28 septembre 1888, Labois, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Appareil et procédé de distillation des pyrites et autres minerais de soufre.

— 193259. — 29 septembre 1888, Bories, élisant domicile chez la dame veuve Lavernhe, rue Bosio, 5, à Auteuil, Paris. — Décoloration et fabrication de tous les extraits tanniques provenant des bois de chêne, châtaigniers et autres.

— 193291. — 1er octobre 1888, Stottenhoff, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Méthode perfectionnée pour extraire l'amidon des céréales et d'autres graminées.

— 193438. — 7 septembre 1888, Société Farbenfabriken vorne Frieder Baye et Cᵉ, représentée par Dittmar, avenue de l'Opéra, 37, Paris. — Procédé de fabrication d'un nouveau sulfone.

— 193527. — 13 octobre 1888, Brunner, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de production de la glycérine techniquement pure en extrayant en même temps les corps gras.

— 193554. — 15 octobre 1888, Société anonyme, Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de préparation d'acides sulfoniques de métaamidotétralkyldiamidotriphénylméthanes.

— 193604. — 18 octobre 1888, Gravelin, représenté par Levesque, rue de Malte, 48, Paris. — Produit nouveau appelé *Eburite*.

MATIÈRES COLORANTES, ENCRES.

— 193113. — 21 septembre 1888, Geigy, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Fabrication de matières colorantes pour teindre le coton sans mordants.

— 193190. — 25 septembre 1888, le même. — Production de couleurs jaunes, oranges et brunes, de caractère semblable à l'alizarine.

— 193212. — 26 septembre 1888, Société Badisch Anilin et Soda Fabrik, représentée par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Préparation de nouvelles matières colorantes dérivées du carbazol.

— 193253. — 28 septembre 1888, Société Léopold Cassella et Ce, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Production d'un amidoxylsulfide non symétrique, et sa transformation en un acide sulfonique.

— 193582. — 16 octobre 1888, Société Léopold Cassella et Ce, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Production de nouvelles matières colorantes jaunes dites *Thioflavines*.

193647. — 20 octobre 1888, Benner, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Préparation ou production de composés colorés ou matières colorantes.

CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMERIE.

— 193295. — 2 octobre 1888, Quaglio, représenté par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Poudre de *lanoline*.

ESSENCES, RÉSINES, CIRES, CAOUTCHOUC.

— 193650. — 20 octobre 1888, Nellensteyn, représenté par la Société Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Nouveau système pour extraire l'arome des fleurs, fruits, etc.

SUCRE.

193084. — 20 septembre 1888, Romiguières, rue Ordener, 170, Paris. — Procédé d'épuration des jus sucrés.

BOISSONS.

— 193508. — 13 octobre 1888, Tartarat, représenté par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Fabrication de la bière, *système Tartarat*.

VIN, ALCOOL, ÉTHER, VINAIGRE.

— 193223. — 27 septembre 1888, Muller, représenté par la Société Matray, Schmittbuhl et Ce, boulevard Henri-IV, 31, Paris. — Procédé et appareil pour l'extraction de l'alcool éthylique pur des alcools bruts.

ARTS TEXTILES.

TEINTURE, APPRÊT ET IMPRESSION.

— 193325. — 3 octobre 1888, Société L. Durand, Huguenin et Ce, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé d'application simultanée de l'indigo et de l'indophénol, soit en cuve mixte, soit en impression.

— 193430. — 10 octobre 1888, Société Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer et Ce, représentée par Dittmar, avenue de l'Opéra, 37, Paris. — Procédé de fabrication des matières colorantes azotées teignant la laine directement en noir.

— 193578. — 16 octobre 1888, Coen, représenté par la Société Matray et Ce, boulevard Henri-IV, 31, Paris. — Nouvelle composition réfractaire et préservatrice.

MINES ET MÉTALLURGIE.

FER ET ACIER.

— 193048. — 18 septembre 1888, Chapin, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication du fer ductile.

— 193433. — 10 octobre 1888, Société Schneider et Ce, représentée par Brehon, rue de Provence, 56, Paris. — Procédé nouveau de la fabrication de fontes au cuivre, avec application de ces fontes à la fabrication des aciers aux cuivres, etc.

— 193434. — 10 octobre 1888, la même. — Procédés nouveaux dans la fabrication des aciers au cuivre, avec application de ces aciers à la fabrication des canons, plaques de blindage et cuirassements quelconques, canons de fusils, projectiles, matériel de guerre en général, tôles, barres, etc.

— 193606. — 18 octobre 1888, Welter, représenté par la Société Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Procédé de fabrication d'une couleur de saponite protégeant des objets en fer.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER.

— 193053. — 18 septembre 1888, Baldwin, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements dans la méthode ou le procédé pour allier ou aluminiser les métaux avec de l'aluminium.

— 193191. — 25 septembre 1888, Thowless, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnemeuts dans la production des alliages de manganèse.

— 193166. — 24 septembre 1888, Brin, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé permettant d'obtenir des alliages de cuivre avec le fer, la fonte et l'acier.

— 193331. — 3 octobre 1888, Brin, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé d'aluminiumage direct des fontes, fers et aciers au haut-fourneau.

— 193366. — 5 octobre 1888, Lebedeff, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de production directe des alliages d'aluminium et de l'aluminium pur, applicable aussi à la fabrication d'autres métaux.

— 193504. — 13 octobre 1888, Société Schneider et Ce, représentée par Brehon, rue de Provence, 56, Paris. — Procédé nouveau de fabrication des fontes au nickel, avec application de ces fontes à la fabrication des aciers au nickel et à celle de toutes pièces en fonte moulée, etc.

— 193505. — 13 octobre 1888, la même. — Perfectionnements dans la fabrication des aciers au nickel et application de ces aciers à la fabrication des canons, etc.

— 193579. — 16 octobre 1888, Eumes, représenté par les sieurs Bletry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé et appareils d'affinage des minerais métalliques.

PAPETERIE.

— 193637. — 19 octobre 1888, Salomon et Brungyer, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé et appareil pour la fabrication du produit dit : *Sulfite-cellulose.*

Des changements qu'éprouve le papier en magasin.

(*Papier Zeitung.*)

La fermeté du papier encollé à la résine augmente par le séjour en magasin, par suite du durcissement qu'éprouve la résine par l'exposition à l'air. L'extensibilité du papier préparé avec addition de « cellulose sulfitée » diminue par le séjour en magasin, tandis que le papier de chiffons ne souffre pas sous ce rapport.

Des inconvénients résultant de l'emploi de l'esprit dénaturé comme combustible de laboratoire.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 15 novembre 1888.)

Le plus grand inconvénient de ce combustible, employé surtout maintenant en Allemagne, de préférence à l'alcool, depuis l'introduction de l'impôt sur ce dernier, réside dans son pouvoir dissolvant pour les métaux. Le cuivre, le zinc, le laiton et analogues sont fortement attaqués; il en résulte que non seulement les lampes de laiton, dites lampes de Berzélius, nécessitent de fréquentes réparations, mais encore les mèches s'imprègnent complètement de sels de cuivre et de zinc; cette imprégnation augmente à mesure que la combustion continue et les sels métalliques restent; les mèches finissent ainsi par s'incruster complètement à leur partie supérieure, à la surface de combustion, ce qui diminue beaucoup leur pouvoir calorifique. Cela est particulièrement fâcheux, lorsqu'on fait chauffer des résidus dans des creusets en platine ou en porcelaine pour en faire l'analyse quantitative, car le creuset se charge alors partie de croûtes de mèche métallisées entraînées mécaniquement, partie de zinc volatilisé. Dans de pareilles conditions, on ne peut songer à faire une analyse quantitative. La chose s'aggrave encore si l'on travaille au chalumeau. Si cependant on passe outre ou si l'on est forcé d'employer de l'alcool dénaturé, on devra placer le creuset en platine, dont on aura déterminé le poids, dans un plus grand creuset en porcelaine, ou inversement, mettre un creuset de porcelaine pesé dans un plus grand de même matière, et on se servira toujours, en pareil cas, de ce dernier creuset, que l'on considérera comme sacrifié.

BIBLIOGRAPHIE

ADOLPH WURTZ. — Ein Lebensbild von A.-W. von Hofmann. — Braunschweig, 1888.

M. A.-W. von Hoffmann, un des chimistes allemands les plus sympathiques à la France, fut, pendant plus de quarante ans, lié d'une étroite amitié avec notre regretté maître Adolphe Wurtz. C'est assez dire que nul mieux que lui ne pouvait retracer au public allemand la vie de l'homme et apprécier l'œuvre presque semi-séculaire du savant. Aussi, fut-ce à lui que la « *Deutsche Chemische Gesellschaft*, dont M. Wurtz fut membre honoraire, confia la tâche de faire connaître le grand savant. M. von Hoffmann s'est acquitté de cette tâche avec sa compétence bien connue. Il a pris pour épigraphe cet adage de Luigi Gabba : *Narrare la vita degli amici è revivere la propria gioventù.* (Narrer la vie de ses amis, c'est revivre sa propre jeunesse.) Et il nous raconte la vie de son illustre ami avec une chaleur communicative qui dénote des sentiments nobles et élevés.

L'ouvrage de M. von Hoffmann, qui fut d'abord publié dans les *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, se divise en deux parties. Dans l'une, l'auteur fait la biographie de M. Wurtz et rapporte ses relations personnelles avec les sommités scientifiques françaises, dont M. von Hoffmann fit la connaissance pendant son séjour à Paris : Chevreul, Dumas, Regnault, le baron Paul Thenard, Sainte-Claire Deville,

Boussingault, Balard, Pelouze, Peligot, Biot, Cahours, Frémy, Kuhlmann, Gerhardt, Laurent. Nous y retrouvons tous les hommes illustres qui contribuèrent si puissamment à la fondation et au développement de la science chimique moderne.

Dans l'autre partie, M. von Hoffmann analyse, d'une façon circonstanciée les travaux chimiques de M. Wurtz.

Après l'excellente *Notice sur la vie et les travaux de Charles-Adolphe Wurtz*, de M. Friedel, nous croyons inutile de nous arrêter sur les détails du livre de M. von Hoffmann.

Qu'il nous soit permis, en terminant, d'exprimer la satisfaction que nous éprouvons à voir un savant allemand rendre un hommage éclatant à un savant français. Par son ouvrage, M. von Hoffmann a bien mérité de la science, de cette science dont la patrie est partout où il y a des gens qui recherchent et cultivent la vérité.

La biographie écrite en allemand, dont nous venons d'annoncer l'apparition, forme un vol. in-8° de 262 pages, cartonné, orné du portrait de Wurtz, très ressemblant. M. W. Hoffmann, en l'envoyant à Paris, nous a fait l'honneur de nous en adresser un exemplaire, ce dont nous le remercions vivement.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie GEORGES CARRÉ, Éditeur, 58, rue Saint-André-des-Arts.

Les théories modernes de la chimie et leur application à la mécanique chimique, par LOTHAR MEYER, ouvrage traduit de l'allemand sur la cinquième édition, par MM. ALBERT BLOCH et J. MEUNIER, chef des travaux chimiques à l'École centrale. — Second volume enrichi d'une introduction de M. C. Friedel, de l'Institut. — 1 vol. grand in-8° de 312 pages. — Prix des deux volumes : 25 francs.

Étude théorique sur les composés azoïques et leurs emplois industriels, par M. AUGUSTE BÉRAL, docteur ès sciences, pharmacien en chef de l'hôpital du Midi. — 1 vol. grand in-8° de 174 pages.

Traité théorique et pratique d'électro-chimie, par DONATO TOMMASI. — — 2e et 3e fascicules, 1 vol. grand in-8°.

Cet ouvrage, entièrement nouveau, formera 4 fascicules dont le prix sera de 25 francs. — Chez E. Bernard et Ce, imprimeurs-éditeurs, quai des Grands-Augustins, 53 *ter*.

Les champignons, traité théorique et pratique de mycologie, suivi de la description des espèces utiles, dangereuses, remarquables, par J. MOYEN, professeur d'histoire naturelle, avec une introduction par JULES DE SEYNES, agrégé à la Faculté de médecine de Paris. — 1 vol. de 762 pages, enrichi de 334 vignettes, avec un atlas joint au volume, de 20 planches en chromolithographie avec explications.

Ce volume, artistement cartonné, est édité par J. Rotschild, 13, rue des Saints-Pères. Excellent volume, édité avec soin et enrichi de très belles chromolithographies repré sentant les champignons des espèces les plus importantes.

Comment on fait parler les sourds-muets, par L. GOGUILLOT, professeur à l'Institution nationale des sourds-muets, précédé d'une préface de M. le docteur LADREIT DE LA CHARRIÈRE, médecin en chef de l'Institution nationale des sourds-muets et de la clinique otologique; ouvrage curieux et intéressant, enrichi de 76 figures.— 1 vol. in-8° de 352 pages, édité par Georges Masson, libraire, boulevard Saint-Germain, 120.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. BAUDOIN et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME III[e]. — I[re] PARTIE

Livraison 570 **JUIN** **Année 1889**

DES ALLIAGES

Par le professeur W. CHANDLER ROBERTS-AUSTEN, Membre de la Société royale de Londres, Directeur des Essais des Monnaies.

I

Dans l'histoire métallurgique d'une époque très reculée se trouve relaté le fait que les métaux acquièrent, lorsqu'on les associe entre eux, plusieurs propriétés mécaniques précieuses et qu'ils sont rarement employés à l'état pur lorsqu'on les destine à des applications industrielles. Le mot alliage vient probablement du latin *alligo* (joindre à), et non, comme le pense John Pettis, du teuton *linderen* (amoindrir), partant de l'idée qu'on amoindrit la valeur d'un métal précieux en lui ajoutant une base.

Le célèbre chimiste Dumas plaida éloquemment, il y a plusieurs années, contre l'oubli dans lequel les chimistes modernes avaient laissé les alliages, et l'on semble croire, encore aujourd'hui, que notre connaissance des phénomènes qui s'accomplissent dans l'union des métaux est très imparfaite, et qu'elle repose sur une base expérimentale très frêle.

Pour ceux qui ont pu oublier l'étendue et la complexité du sujet, M. Lupton a, fort à propos, rappelé le nombre d'alliages qui méritent d'être examinés. Il dit : « Hatchett recommande qu'on entreprenne un examen systématique de tous les alliages possibles de tous les métaux. Il oublie de signaler à tous ceux qui suivront son avis que si l'on ne considère qu'une proportion de chacun des 30 métaux communs, le nombre des alliages binaires serait de 435, celui des ternaires de 4,060 et celui des quaternaires de 27,405. Si l'on prend quatre multiples de chacun des 30 métaux, on a : composés binaires, 5,655, ternaires, 247,660, et quaternaires, 1,013,985. »

Quoiqu'on ait encore à faire beaucoup de recherches sur les propriétés des alliages, il ne s'ensuit pas qu'on doive négliger leur étude en général. La bibliographie moderne concernant les alliages est beaucoup plus étendue qu'on ne le suppose, les vieux ouvrages sont pleins de renseignements à leur sujet et contiennent les résultats d'observations bien plus exactes qu'on ne pourrait le croire. Aux premiers jours de la chimie, comme le prouve abondamment son histoire, on s'occupait beaucoup des alliages, et, bien que les anciens chimistes ne les aient pas toujours distingués des simples métaux ou qu'ils les aient mal employés, ils ont laissé la relation de nombreuses expériences dont la valeur n'est pas justement appréciée. Ces documents apprennent incidemment que le développement de l'art de séparer les métaux de leurs minerais et les uns des autres a été

immédiatement suivi de la connaissance que les métaux possèdent des propriétés particulières lorsqu'ils sont associés en certaines proportions et qu'ils acquièrent ainsi des qualités qu'ils n'ont pas à l'état pur.

Dans les anciens temps on employait quelques métaux non alliés, qui n'ont aujourd'hui d'application industrielle que lorsqu'ils sont associés à d'autres métaux. L'antimoine, par exemple, dont on ne se sert maintenant que comme constituant de certains alliages, était autrefois fondu et façonné en ornements, comme il est prouvé par les analyses de Virchow et par le fragment d'un vase chaldéen très ancien que Berthelot reconnut être de l'antimoine pur (1887). Les ustensiles et ornements découverts par Schliemann montrent amplement que les anciens Grecs étaient familiers avec les alliages d'argent et d'or, de cuivre et d'étain, de plomb et d'argent, et avec beaucoup d'autres préparés artificiellement. Dans le Moyen Age, il paraît que la croyance fut que l'action des métaux sur l'or et l'argent était, en somme, corruptrice; et Biringuccio, en 1540, définit ces alliages comme n'étant que « des associations amiables des métaux entre eux », et fait remarquer ensuite que les métaux doivent être mélangés par poids et non au hasard.

Je n'essayerai pas de donner l'histoire des recherches concernant les alliages, et je passerai du seizième au dix-huitième siècle dans lequel on trouve quatre écrivains dont les noms méritent une mention spéciale, parce qu'ils semblent avoir été les premiers à indiquer la direction que doivent suivre les investigateurs modernes. Ces auteurs sont Réaumur, Gellert, Musschenbrock et Achard, qui ont respectivement étudié, le premier (Réaumur), le changement moléculaire produit dans un métal par la chaleur; le second (Gellert), le rapport des métaux fluides entre eux considérés comme dissolvants; le troisième (Musschenbrock), la cohésion des alliages démontrée par certaines propriétés mécaniques; et le quatrième (Achard), la manière d'être électrique des métaux et des alliages. Il est intéressant de suivre les relations qui existent entre les travaux anciens et les nouveaux. Réaumur expliquant le durcissement de l'acier par le refroidissement brusque d'une température élevée, arrive très près de l'idée moderne qu'un métal, dans certaines conditions, passe d'un état allotropique à un autre, car il voit clairement la possibilité du changement moléculaire que produit l'expulsion par la chaleur des *soufres et des sels* de la molécule dans les espaces intermédiaires. Il parle de *molécules et de parties élémentaires de molécules*, comme un écrivain moderne, et essaye de montrer que, lorsque l'acier chaud est rapidement refroidi, *le soufre et les sels* ne peuvent retourner dans les molécules, qu'ils pénètrent dans les interstices et que, par suite, les propriétés physiques de l'acier durci deviennent tout à fait différentes de celles de l'acier doux. Si l'on m'opposait que l'analogie entre le fer carburé et les alliages est trop forcée, je ferais remarquer qu'en 1867 Mathiessen dit, en s'appuyant sur le fait que dans certains alliages les métaux constituants se trouvent à l'état allotropique : « J'ai toujours fait une comparaison entre le fer et l'acier (et alliages), et cela pour montrer que les alliages de carbone et de fer se comportent d'une façon analogue à celle des autres alliages qu'on ne saurait regarder comme des combinaisons chimiques.

Gellert montre l'analogie très claire de certains alliages avec des solutions, et donne dans sa *Chimie métallurgique* un tableau indiquant les solubilités relatives des métaux entre eux et, pour prendre un des cas qu'il cite comme exemple, ajoute, dans les observations qui suivent : « Alors que le cuivre et l'argent, et le cuivre et l'or se dissolvent les uns les autres très facilement, le cuivre ne peut être séparé du fer par les moyens de l'or ou de l'argent » ; l'auteur ayant probablement dans l'esprit une réaction qui permette à l'argent de se séparer de l'or par l'action du soufre et du fer. Il montre en outre clairement que, par rapport à la solution des métaux en un triple alliage, il a entendu la possibilité de la division d'un métal entre deux autres métaux agissant comme dissolvants.

Les propriétés mécaniques des alliages ont été étudiées, comme je l'ai dit, par Musschenbrock qui fit, dans la première partie du dix-huitième siècle, des expériences sur la résistance à la tension des métaux et des alliages. Il a écrit sur « l'absolue cohé-

sion par laquelle un corps résiste à la fracture lorsqu'il subit une force de tirage agissant suivant sa longueur », et il donne la ténacité de plusieurs métaux et des alliages, cuivre et étain. Il montre l'importance d'un tel travail si clairement qu'on est étonné de voir combien a été lent depuis cette époque le développement de l'essai mécanique des métaux.

Achard, dont les recherches ont été publiées en 1784, a fait une série très étendue d'expériences sur les alliages multiples et sur ceux de métaux simples. Il a constaté que les conductibilités relatives des substances pour la chaleur et l'électricité ont des rapports étroits. Il a imaginé un moyen pour la vérification expérimentale de ce fait, et, comme il comprenait les alliages dans ses recherches, on peut justement dire qu'il a tracé la voie à suivre pour arriver à l'importante généralisation, faite par Wiedemann et Franz en 1853-59, qu'on peut ranger dans le même ordre les alliages en ce qui concerne leur pouvoir de conduire la chaleur et l'électricité.

Jusqu'au dix-huitième siècle, on reconnaissait à peine la nécessité d'avoir des métaux purs lorsqu'on les unissait entre eux, et Duhamel, qui rédigea l'article sur les alliages dans l'*Encyclopédie méthodique*, en 1792, paraît avoir été le premier écrivain qui ait insisté sur la nécessité de faire des expériences exactes sur les alliages avec des métaux possédant une grande pureté et à effectuer leur union par la chaleur en vases clos. Il constatait de plus que jusqu'à son époque aucun chimiste n'avait pris ces précautions et il est certain que, dans quelques expériences modernes, elles ont été négligées.

Dans la première partie du dix-neuvième siècle, les recherches sur les alliages devinrent plus nombreuses; elles furent entreprises surtout dans le but de vérifier l'effet de la densité des métaux produit par leur association, et de déterminer celui d'un refroidissement lent sur les alliages avec des fusions à températures basses. C'est sur ces questions que portent les travaux d'Ermann en 1827 et de Rudberg en 1830-31. Ermann appelle l'attention sur la manière d'être particulière des alliages de plomb et d'étain lorsqu'ils sont solides. Rudberg a étudié les anomalies qui se montrent dans ces alliages lorsqu'ils sont à l'état liquide.

Regnault a démontré que les chaleurs spécifiques de certains alliages fusibles se rapprochaient bien plus de 100° que la chaleur spécifique moyenne de leurs constituants, et ce fait semblerait, suivant Spring, avoir conduit Person à entreprendre des recherches sur la chaleur latente des alliages et sur leurs chaleurs spécifiques.

Le plus grand travail qui ait été fait sur les alliages dans la première moitié de ce siècle est incontestablement celui de Matthiessen, qui étudia la résistance électrique des métaux et des alliages et qui fut conduit à la conclusion que dans la plupart des cas les métaux se montrent comme des modifications allotropiques, c'est-à-dire sous des formes différentes de celles sous lesquelles on les connaît ordinairement.

Il n'est pas facile de rechercher la constitution moléculaire des alliages, mais on peut recueillir des renseignements sur elle de la manière suivante :

1° En comparant les propriétes d'un alliage avec celles de ses métaux constituants;

2° En étudiant la manière d'être des alliages lorsqu'ils passent de l'état liquide à l'état solide et inversement de l'état solide à l'état liquide;

3° En déterminant les constantes physiques des alliages solides, telles que leur poids spécifique, leur chaleur spécifique, leur résistance électrique, leur force électro-motrice, et leurs propriétés mécaniques, comme leur ténacité et leur extensibilité.

Il faut d'abord considérer les méthodes par lesquelles on produit les alliages, car l'union des métaux peut s'effectuer de trois manières :

1° Par fusion, c'est-à-dire en produisant l'association des métaux en les fondant ensemble;

2° Par la compression des poudres des métaux constituants;

3° Par dépôt électrique.

La première méthode, par fusion, est celle qui est le plus ordinairement adoptée. On fait fondre un des métaux et on lui ajoute l'autre, quelquefois à l'état fluide, mais souvent à l'état solide. Dans l'expérience, maintenant en progrès, nous emprunterons un

simple cas, celui de fondre l'étain et de lui ajouter de l'arsenic, mais en petite quantité; et le produit, l'alliage, aura des propriétés très différentes de celles que possèdent les métaux constituants. Sa cassure ressemble à celle du zinc, et diffère autant que possible de celle de l'étain ou de l'arsenic. Chaque métal a, naturellement, un point de fusion défini, mais, à part la chaleur initiale exigée pour fondre un métal, on observe que l'union des métaux est quelquefois accompagnée d'un dégagement, et quelquefois d'une absorption de chaleur.

Les métaux suivants dégagent de la chaleur dans leur union : aluminium et cuivre, platine et étain, arsenic et antimoine, bismuth et plomb, or et étain tout juste fondu; tandis que, d'un autre côté, le plomb et l'étain absorbent de la chaleur, c'est-à-dire produisent du froid lorsque s'opère leur union.

Dans le cas de plusieurs métaux, ces effets ne peuvent être démontrés qu'à l'aide d'instruments délicats. J'en choisis un, néanmoins, dans lequel l'union des métaux est accompagnée d'un abaissement considérable de température; c'est une expérience qu'on doit à Mohr, et je vous montrerai plus tard que son explication est très compliquée. On prend de l'étain, du plomb et du bismuth en proportions équivalentes, aussi divisés que possible, et on les mélange avec huit équivalents de mercure aussi rapidement que possible dans des conditions telles que la chaleur ne soit pas communiquée à la mixture par les parois du vase contenant, et l'on trouve que la température tombe de la température ordinaire de la chambre $+17°$ à $-10°$ centigrades, de sorte que si l'on plaçait un vase rempli d'eau dans le mélange, cette eau gèlerait. (On fait l'expérience en mélangeant les métaux finement divisés avec du mercure contenu dans un flacon en verre, et celui-ci se trouve immédiatement pris dans la glace formée sur la planche humide qui le supporte.) L'expérience prouve qu'on peut produire un mélange réfrigérant par l'union des métaux, en se servant du mercure comme dissolvant; mais, pour l'instant, je n'ai besoin que de constater le fait. On verra dans le cours de la prochaine leçon que l'action se porte probablement sur les molécules des métaux, ayant pour résultat une absorption de chaleur, et j'ai mis ici cet exemple sous vos yeux simplement pour vous montrer que l'union des métaux peut être accompagnée de la production du froid.

Revenons maintenant à la seconde méthode par laquelle on peut effectuer l'union des métaux, c'est-à-dire à celle qui consiste à comprimer fortement les poudres des métaux constituants. Depuis 1878, les travaux du professeur Walthère Spring, de l'université de Liège, ont été spécialement consacrés à l'étude de l'effet de la compression sur les divers corps. Les particules d'une poudre métallique laissées à elles-mêmes à la pression atmosphérique ordinaire, ne s'uniront pas; mais en augmentant les points de contact dans la poudre, le résultat peut être bien différent. Le professeur Spring a fait ses expériences avec un appareil de compression particulier. La poudre métallique est placée sous un court cylindre d'acier, dans une cavité ménagée dans un bloc d'acier divisé verticalement et dont les parties sont maintenues par un collier et placées dans une chambre en métal de canon qu'on peut rendre vide. La pression est appliquée sur une tige métallique traversant le stuffing-box. Sous une pression de 2,000 atmosphères sur le piston ou 13 tonnes par pouce carré, le plomb, sous forme de limaille, est comprimé en un bloc solide dans lequel il est impossible de découvrir la moindre trace des grains primitifs. D'autre part, sous une pression de 5,000 atmosphères le plomb ne résiste plus à la pression, il coule comme s'il était liquide à travers toutes les fentes de l'appareil et le piston du compresseur descend jusqu'à la base du trou cylindrique en chassant le plomb devant lui. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus par Spring avec les métaux cristallins. Le bismuth, comme je l'ai dit, est cristallin et cassant; sa poudre fine, néanmoins, forme sous une pression de 6,000 atmosphères un bloc très semblable à celui qu'on a produit par fusion; il a une cassure cristalline. L'étain, lorsqu'il est comprimé en poudre, s'unit également, et, si on le fait couler à travers un trou à la base de l'appareil de compression, il donne un fil qui émet, quoique pas toujours, le *cri* particulier de l'étain lorsqu'on le courbe.

Le tableau suivant montre la quantité de pression nécessaire pour unir les poudres des métaux respectifs :

		Tonnes par pouce carré.
Plomb	s'unit à	13
Étain	id	19
Zinc	id	38
Aluminium	id	38
Bismuth	id	38
Cuivre	id	33
Plomb	coule à	33
Étain	id	47

Nous savons que des combinaisons se produisent lorsque certains corps en solution sont soumis à leur action réciproque. Mais se combinent-ils à l'état solide ? L'aphorisme alchimique : « que les corps ne réagissent que lorsqu'ils sont en dissolution », est-il vrai ? L'expérience prouve que cette dissolution n'est pas nécessaire.

Voici deux sels anhydres : iodure de potassium et sublimé corrosif, et ces sels sont également secs. Lorsqu'on les mélange dans ce mortier, ils s'unissent, comme le démontre l'iodure coloré de vermillon qui est produit. Mais les métaux se combinent-ils en ce sens qu'il y a combinaison chimique analogue à celle qui s'opère entre métaux soumis à leur action réciproque dans les conditions qui prédominent lorsque leurs poudres sont comprimées ? Suivant Mohr, la cohésion est une forme d'affinité chimique et l'expérience que j'ai faite devant vous de congeler de l'eau pendant une amalgamation fournit une excellente preuve en faveur de cette opinion. M. Spring pensa que s'il y avait réellement union entre les particules d'une poudre métallique lorsqu'elle est soumise à une forte pression, il devait être possible de former des alliages en comprimant les poudres des métaux constituants, et fit valoir que la formation des alliages par pression apporterait la preuve la plus concluante qu'il y avait une véritable union entre les particules d'un métal à froid lorsqu'on les met en contact intime. L'expérience a prouvé que ce raisonnement est exact, car, en comprimant à l'état de fine division quinze parties de bismuth, huit parties de plomb, quatre parties d'étain et trois parties de cadmium, on produit un alliage fusible à 100° centigrades. Il est, cependant, nécessaire de comprimer deux fois la poudre mélangée, en tassant et complétant le bloc obtenu par la première compression, parce que le mélange mécanique des métaux constituants n'est pas suffisamment intime pour obtenir un alliage uniforme par une seule compression. L'alliage formé fond dans l'eau bouillante quoique le point de fusion du plus fusible de ses constituants, l'étain, soit de 228° centigrades. La formation du métal fusible par compression me met en présence d'une objection qui est venue à l'esprit de beaucoup d'entre vous. On peut dire que la compression de ces poudres donne lieu à un dégagement de chaleur et que celle-ci peut être suffisante pour produire un commencement de fusion des poudres métalliques ou exercer, en tous cas, une influence matérielle sur le résultat obtenu. Le docteur Spring a répondu expérimentalement à cette objection. D'abord la compression est effectuée avec une extrême lenteur et il ne peut donc être aucunement question d'un dégagement soudain de chaleur, comme il arriverait si les poudres étaient comprimées par choc au lieu de l'être par une pression lente, et, pour le dire en un mot, Spring a calculé, étant pris un cas extrême, qu'en admettant que tout le travail fait en comprimant les poudres fût effectivement converti en chaleur, celle-ci ne pourrait que chauffer un cylindre de 10 millimètres de hauteur sur 8 millimètres de diamètre (dimensions du cylindre existant dans son appareil) à 40,64° centigrades.

Pour donner à son opinion l'appui d'une preuve expérimentale directe Spring, prit le corps organique la phorone, substance dure cristalline qui fond à 28° centigrades, et la comprima exactement comme dans le cas des poudres métalliques. Il eut la précaution de placer une balle de plomb sur le sommet de la poudre avant de la soumettre à

la compression. Il n'obtint pour résultat qu'une imparfaite union des particules de la phorone. La fin de l'expérience montra que la balle était restée sur le sommet de la colonne comme on l'avait mise et que, par conséquent, les 28 degrés nécessaires pour fondre la substance ne s'étaient pas dégagés, car, s'il en avait été ainsi, la balle serait tombée à travers la masse fluide. Je crois donc qu'il est permis de conclure que, dans la compression du bismuth, par exemple, il ne peut être aucunement question de la chaleur nécessaire pour la fusion du métal.

On peut donc conclure absolument qu'il est prouvé que les métaux *solides* possèdent le pouvoir de réagir les uns sur les autres et de former des alliages, pourvu que leurs particules soient réellement en contact.

On a vu qu'on peut associer les métaux entre eux par compression ou par fusion. Il n'est pas possible de traiter dans cette courte série de leçons de la formation des alliages par dépôt électrolytique.

Nous allons maintenant examiner de plus près les relations mutuelles des métaux lorsqu'ils sont associés. Les métaux peuvent être mélangés en fusion, mais il ne s'ensuit pas qu'ils restent dans le mélange lorsqu'on laisse refroidir lentement ou même quelquefois rapidement. En fait, une masse de métaux mélangés qu'on refroidit se comporte souvent comme l'eau contenant des matières en suspension que l'on congèle ; dans ce cas, la glace d'abord formée rejette les matières étrangères et de même, comme l'ont démontré les recherches classiques de Levol, la portion d'alliage qui se solidifie la première rejette certaines autres portions des métaux constituants. Prenons le cas du plomb et du zinc ; les métaux ont été parfaitement mélangés à l'état de fusion, et, pourtant, lorsqu'on fait refroidir le tout dans un moule profond, la séparation est presque complète, car on voit qu'il est facile de briser un coin du côté où le zinc s'est séparé et de plier un morceau d'autre part, ce qui prouve que celui-ci est du plomb presque pur. Voici encore un exemple d'un triple mélange de plomb, d'antimoine et de cuivre, parfaitement effectué à l'état fluide et refroidi dans un moule cylindrique. Le cuivre et l'antimoine se sont associés, mais ils ont rejeté presque tout le plomb et l'ont chassé au centre de la masse, de sorte que le cylindre solidifié, lorsqu'on le brise en travers, donne une cassure qui représente un anneau d'alliage d'antimoine et de cuivre couleur pourpre, entourant un noyau de plomb. Les alliages de cuivre et d'argent se comportent de la même manière ; dans tout mélange d'argent et de cuivre fondus il se forme un alliage particulier d'argent et de cuivre, qui est poussé en dehors ou en dedans dans la masse refroidissante, suivant que l'argent ou le cuivre se trouve en excès dans le bain. Dans tous les cas, la séparation n'est jamais complète ; le plomb retient 1,6 pour cent de zinc, et le zinc environ 1,2 pour cent de plomb. Le cuivre et l'antimoine retiennent une petite quantité de plomb, et le plomb retient une petite quantité de cuivre et d'antimoine, comme l'ont montré les expériences soigneusement faites que vient de publier mon collaborateur le docteur E.-J. Ball. Dans les trois cas, la masse solide est un mélange de solutions solidifiées des métaux associés les uns aux autres.

Feu le docteur Guthrie étudia longtemps cette face du problème. Il est difficile de résumer ce travail, mais on peut en donner les conclusions qui sont les suivantes. Il considère que certains alliages se comportent en refroidissant comme le ferait dans le même cas une masse de granit ; celui-ci fondu clair rejetterait en refroidissant des corps *atomiquement définis*, en laissant derrière une masse fluide d'une composition non définie, comme le quartz et le feldspath subissent la solidification avant le mica. Il arrive tout à fait la même chose dans les alliages, car lorsqu'une masse fondue de plomb et de bismuth ou de bismuth et d'étain refroidit, un certain alliage des métaux est séparé, comme dans le cas du quartz et du feldspath, et il reste finalement l'alliage le plus fusible de la série que le docteur Guthrie appelle l'alliage eutectique. C'est l'alliage le plus fusible de la série, mais les proportions entre les métaux constituants ne sont pas des proportions atomiques, et Guthrie dit « que l'idée préconçue que l'alliage de fusion à température minimum doit avoir ses constituants en proportions atomiques simples, et qu'il doit être un composé chimique, paraît avoir induit en erreur les précédents

investigateurs », et il ajoute « qu'on peut admettre que certains métaux peuvent s'unir et s'unissent avec un autre en petits multiples de leurs poids de combinaison ; que la constitution des alliages eutectiques n'est en raison d'aucun multiple simple de leurs équivalents chimiques, et que pour cette raison leur combinaison n'est pas moins fixée, et leurs propriétés pas moins définies. »

Guthrie ne s'occupe que d'alliages à basse fusion, tels que les métaux fusibles, et il reste à voir si l'observation s'appliquera aux alliages fondant à des températures plus élevées. Je crois qu'elle s'applique aussi à ces derniers, au moins à l'alliage cuivre-argent qui fond au-dessous de 940° centigrades. Pour plus ample information sur ce point, il faut attendre le développement de la théorie de solution présentée par Mendeléef. Il regarde les solutions comme des combinaisons chimiques, atomiques, exactement définies à des températures supérieures à celles de leur dissociation. Les substances chimiques peuvent être formées ou décomposées à des températures plus élevées que celles où commence la dissociation ; le même phénomène arrive dans les dissolutions : aux températures ordinaires elles peuvent être formées ou décomposées.

Lorsque nous suivrons plus tard les analogies entre les alliages et les solutions salines, vous verrez clairement ce qui se passe lorsqu'un courant d'électricité traverse un alliage. Prenons d'abord le cas d'un alliage à travers lequel passe un courant ; nous avons parlé des alliages comme solutions et il a été dit qu'un courant électrique d'énergie suffisante doit les décomposer, et ce qui devient une question très importante, c'est de déterminer si un alliage métallique ordinaire peut se conduire électrolytiquement comme une solution saline, ou s'il se conduit comme le ferait un métal, c'est-à-dire sans être décomposé.

La question se pose donc ainsi : un alliage bien marqué, ou un quasi-composé, peut-il être électrolysé à un degré quelconque par un courant électrique excessivement intense ? Quelques expériences faites par M. Gérardin, en 1861, lui firent croire que des amalgames de sodium et de mercure pouvaient être décomposés par un courant électrique, avec séparation partielle des métaux constituants. Les expériences ont été répétées par le docteur Obach. La composition de l'amalgame ne fut pas altérée par le passage du courant. Il employa aussi un tube en forme de W contenant des alliages fondus et prouva qu'on ne remarquait aucune décomposition après le passage du courant.

L'année dernière, à la demande du Comité pour l'électrolyse de la Bristish Association, je repris l'enquête et montrai, employant un courant électrique intense de piles secondaires, qu'aucune séparation n'avait lieu pas plus dans certains alliages de plomb et d'or, que dans ceux de plomb et d'argent, même avec un courant de l'énergie de 300 ampères. La méthode que j'employai et les expériences faites ont été données en détail dans le rapport de la British Association de l'année dernière, et il suffira de dire ici qu'au point où en est la question, il semblerait que des alliages fluides se comportent comme les métaux au point de vue de la conductibilité et non comme les solutions salines ; et, comme le docteur Lodge l'a fait remarquer à propos de ces expériences, « si la question concernant la possibilité de la séparation électrolytique des alliages métalliques vrais recevait une réponse négative, il resterait certainement un groupe de corps sur la frontière entre les alliages propres et les électrolytes, parmi lesquels il y aurait à chercher quelque changement graduel de la conductibilité entièrement métallique à la conductibilité entièrement électrolytique. »

Dans le cas des alliages solides, — solutions solidifiées de métaux, — la nature de la preuve est très différente, car le passage d'un courant électrique à travers des alliages solides révèle l'existence : 1° de certains composés bien définis des métaux, et 2° fournit amplement la preuve que, dans certains alliages, les métaux existent dans l'état allotropique. Me voici forcé de revenir chronologiquement en arrière et de me reporter à l'ouvrage classique de Matthiesen, publié en 1860. Cet auteur a montré que la conductibilité électrique de tous les alliages peut être graphiquement représentée par une des trois courbes typiques qui sont respectivement en forme de U, en forme de L, ou en lignes droites. Les tableaux sur lesquels sont tracées ces courbes sont des carrés divisés en

10 parties et formant 100 carrés, les divisions au nombre de 10 tracées horizontalement indiquent les volumes pour cent, celles analogues qui se trouvent verticalement représentent les pouvoirs de conductibilité. En ajoutant, par exemple, l'or à l'argent, on remarque une diminution rapide de conductibilité, l'argent étant du volume 100, et la courbe se retourne graduellement et puis s'élève sans interruption jusqu'au point représentant la conductibilité de l'or.

Dans le cas de la série cuivre-argent, le volume de l'argent étant 100 et celui du cuivre 96, il y a une déviation marquée dans la courbe en forme d'U correspondant à l'alliage, qui contient 71,8 pour 100 d'argent, et c'est là probablement un alliage chimique défini.

Dans le cas de la courbe en L, représentant la conductibilité du cuivre, les alliages $CuSn^3$ et $CuSn^4$ (qui contiennent respectivement 61,8 et 68,2 pour 100 de cuivre) sont probablement des composés définis, et une manière de voir confirmée par Laurie, qui a montré tout récemment par une autre méthode — en déterminant la force électromotrice du cuivre — la série, probablement celle $SnCu^3$, est un alliage chimiquement défini. La preuve repose sur l'explication suivante :

M. Laurie trouve que si l'on remplace une lame de zinc dans une pile Daniel par une lame composée, formée par l'union du cuivre et du zinc, la pile a la même force électromotrice que celle dans laquelle le zinc seul serait employé. Cela est vrai, même alors que la surface du zinc n'est que la millième partie de celle du cuivre. Si l'on remplace la lame de zinc par des alliages zinc-cuivre, on n'observe aucune modification dans l'électromètre tant que l'alliage contient moins de 67 pour 100 de zinc. Cependant, à ce point, on obtient subitement une forte modification, pratiquement équivalente à celle qui est donnée par le zinc. Ce résultat, suivant M. Laurie, peut être invoqué comme preuve de l'existence d'un composé de deux métaux de la formule $Cu\,Zn^2$. Les alliages qui contiennent une plus grande proportion de zinc se comportent comme le zinc seul. De même, dans le cas des alliages cuivre-étain, on observe une élévation soudaine de la force électromotrice lorsque la proportion d'étain excède dans l'alliage celle qui serait contenue dans un composé de la formule $Sn\,Cu^3$. Ce résultat est en harmonie avec la preuve déjà obtenue par les observations de la densité et de la conductibilité thermale et électrique des alliages de cuivre-étain. Si l'on place dans une coupe de cuivre un alliage contenant un plus fort pourcentage d'étain que $Sn\,Cu^3$, à l'état de fine division, et si on l'emploie au lieu de zinc dans une pile au chlorure de cuivre, l'excès de zinc est graduellement mangé, laissant approximativement l'alliage $Sn\,Cu^3$. Cet alliage ne subit aucun changement si le circuit est tenu fermé.

De toutes les recherches faites par Mathiessen, il y a près de trente ans, il n'en est pas qui présentent aujourd'hui plus d'intérêt que celles qui lui permirent d'obtenir la preuve de l'existence des métaux en différents états allotropiques dans les alliages.

Revenons, par exemple, à la courbe cuivre-étain ; l'auteur fait remarquer que la décroissance de la conductibilité produite par l'addition d'une très petite quantité d'étain au cuivre est très rapide, et pense que la proportion d'étain est bien trop faible pour qu'il soit permis de croire à la formation de véritables combinaisons chimiques. En raisonnant ainsi, il est conduit à sa grande généralisation que les métaux peuvent être modifiés dans leurs conditions moléculaires en étant associés les uns aux autres à l'état de fusion. J'espère vous montrer que cela est vrai, même lorsqu'une *trace* d'un métal est ajoutée à une masse fondue ; mais la question de l'allotropie dans les métaux et les alliages doit être examinée dans la leçon suivante.

II

J'ai terminé la dernière leçon en vous citant la preuve qui conduisit Mathiessen à conclure que dans certains cas l'union des métaux entre eux doit être accompagnée de leur passage à des états allotropiques. C'est là probablement la généralisation la plus importante qui ait été faite jusqu'à présent par rapport à l'étude des alliages, et je me propose de consacrer cette leçon à l'examen de cette question du changement moléculaire dans les métaux. Pour commencer, je crois utile de rappeler quelques anciennes idées sur la constitution des métaux, et je vous demanderai, en conséquence, de jeter

les yeux sur la surface de cette masse d'antimoine qui est ornée d'une grande étoile cristalline. On essaya de tirer l'explication de l'étoile de très anciennes recherches sur la structure des métaux ; mais Robert Boyle, en 1663, protesta contre la supposition de « la nécessité d'un certain rapport avec les temps et les constellations pour la production de cet admirable corps », comme il l'appelait (*Opera*, édit. 1772, vol. 1, p. 325). Lemery, un peu plus tard, en 1675 (*Cours de chimie*, édit. anglaise, 1686, p. 212), signala que « l'étoile qui paraît sur l'antimoine lorsqu'il est bien purifié a donné occasion aux chimistes de raisonner sur la matière. La plupart d'entre eux, croyant fortement aux influences planétaires, ne manquaient pas de dire que cette même étoile provenait de l'impression que certains petits corps tombant de la planète Mars produisent sur l'antimoine à cause du fer qui lui reste mélangé. Aussi, pour cette raison, faisaient-ils la recommandation étonnante de faire la préparation le mardi plutôt qu'un autre jour, entre 7 et 8 heures du matin..... pourvu que le temps fût clair et beau ». Lemery ajoute : « Mes idées ne s'élevant pas à la hauteur de celles de ces hommes....., je n'ai pas recours aux corps célestes pour l'explication aujourd'hui contestée de l'étoile, que l'on peut trouver dans des causes plus à portée de nous..... Je dis donc que l'étoile doit provenir de l'antimoine lui-même et que le fer (qu'il contient) espace ces cristaux par sa dureté. » Cet essai de Lemery pour expliquer le développement d'une structure cristalline dans un métal par l'influence qu'exerce la présence d'une petite quantité d'impuretés métalliques servira très bien d'introduction à la classe de faits que je vais mettre sous vos yeux, et dont l'étude a été beaucoup négligée, malgré son importance dans l'industrie métallique.

Tout ce que je puis faire, c'est de vous donner quelque preuve qui puisse éclairer la question de savoir pourquoi une matière définie, actuellement employée dans la fabrication d'un pont ou d'une arme, remplit parfaitement le but demandé, et pourquoi une certaine autre matière manque absolument de le faire, quoique l'analyse chimique indique à peine des différences entre les deux. On sait depuis longtemps que les propriétés d'un métal peuvent être influencées par la présence d'une minime quantité d'un autre élément, bien qu'elle soit faible au point d'exclure la possibilité de son action due à la formation d'un composé chimique ordinaire auquel on pourrait assigner quelque formule raisonnable, basée sur des proportions atomiques. Il ne s'ensuit pas, toutefois, que l'atome de l'élément ajouté n'exerce pas une influence directe, ou que son action ne soit pas contrôlée par une loi bien connue; mais il est clair que, dans l'expérience que je vais faire, par exemple, il ne s'agit pas de l'union d'éléments en proportions atomiques. Voici deux cuillers contenant du bismuth exceptionnellement pur, pris dans le même creuset renfermant la masse fondue, et j'introduis dans une cuiller un tout petit fragment de tellurium qui flotte au-dessus du métal en fusion. Je verse le contenu des deux cuillers dans des moules différents et je lave le métal lorsqu'il est refroidi. Vous voyez que le bismuth auquel a été ajouté le tellurium a cristallisé en très petits cristaux, tandis que celui qui est resté pur a cristallisé en plans larges, semblables à des miroirs ; celui-ci réfléchit un rayon lumineux comme un miroir, tandis que celui qui contient le tellurium disperse la lumière. Si l'on n'avait d'autre guide que celui que donne la simple inspection, on dirait que les deux masses sont des substances entièrement distinctes, et cependant la seule différence est que l'une contient 1/2000 de tellurium et que l'autre n'en contient pas du tout.

On trouve beaucoup d'autres faits semblables dans la métallurgie pratique, dont la connaissance s'est régulièrement enrichie pendant des siècles, et ce n'est que vers la fin du dernier, à vrai dire, qu'on lui a donné une base scientifique, car c'est seulement en 1871 que Bergmann découvrit le fait étonnant que la différence entre le fer forgé et l'acier tient à la présence ou à l'absence d'une petite quantité de carbone. L'exiguïté du carbone capable de produire ces effets surprenants l'étonna, ainsi que les chimistes qui le suivirent et répétèrent ses expériences; mais, chose étrange, la publication, en 1803, de la théorie atomique de Dalton projeta un flot de lumière sur les phénomènes chimiques, mais laissa dans l'ombre des investigations comme celles de Bergmann relatives

aux influences de traces sur les masses, et l'autorité de Berthollet ne fut pas suffisante pour les sauver de l'oubli. Dans cette année 1803, si féconde en événements scientifiques, Berthollet publia son essai sur la statique chimique, dans lequel il posa comme proposition fondamentale qu'en comparant l'action des corps les uns sur les autres, qui « dépend de leurs affinités et de leurs proportions mutuelles, il fallait tenir compte de la masse de chacun d'eux ». Ses vues furent contestées avec succès par Proust, mais, comme le dit Lothar Meyer, l'influence sur la chimie du rejet des idées de Berthollet fut remarquable. « Tous les phénomènes qu'on ne pouvait attribuer à des proportions atomiques déterminées furent mis à l'écart comme n'étant pas vraiment chimiques et furent négligés. C'est ainsi que les chimistes abandonnaient le pont par lequel Berthollet avait cherché à unir les sciences sœurs : la physique et la chimie ». Cependant il se trouva heureusement, en Angleterre, un chimiste qui avait poursuivi la voie indiquée par les anciens métallurgistes, car, en 1803, l'année même où Berthollet publia son essai, Charles Hatchett communiqua à la Société royale les résultats d'une recherche qu'il avait faite avec l'aide de Cavendish, afin de déterminer « les effets chimiques produits sur l'or par diverses substances métalliques, même lorsqu'elles sont employées en certaines portions (souvent très petites) comme alliages ». Je reviendrai dans la suite au travail de Hatchett.

Avant de pouvoir rechercher la nature de l'action des traces d'un élément sur les masses d'autres éléments, il faut considérer quelques faits concernant la relation entre les atomes et les molécules. Admettez que ces sphères de verre qui sont étalées devant vous représentent les atomes dont sont composées les molécules d'un élément. Si l'on pouvait changer à volonté la masse des atomes individuels, ou si l'on pouvait diminuer ou augmenter la vitesse avec laquelle se meuvent les atomes, il serait possible de transmuer une substance élémentaire en une autre, et l'objet de l'alchimiste serait réalisé.

Le progrès des recherches peut montrer qu'il est possible, au moyen d'une température suffisamment élevée ou d'une application convenable de la chaleur, de modifier le nombre ou la forme des atomes en lesquels se divise la molécule, et de résoudre ainsi une substance élémentaire en une autre; pour l'instant, nous savons seulement avec certitude qu'on peut changer le groupement des atomes dans une molécule, mais qu'on ne peut altérer les atomes mêmes. On sait depuis longtemps que ce changement dans le groupement des atomes est possible.

Berzélius a montré clairement que les corps qui ont exactement la même composition chimique possèdent largement différentes propriétés chimiques et physiques. Voici une masse de sulfure noir de mercure, et voici du sulfure rouge. L'analyse chimique ne fait voir aucune différence entre ces deux corps, et cependant leur aspect est bien différent. On observe plusieurs cas semblables dans la classe des corps organiques, comme l'a rappelé le docteur Tidy en citant la narcotine et la péperine, substances dont les effets sont opposés, car la première amène le sommeil et la seconde tient éveillé, malgré leur composition identique, mais avec un groupement différent. A ces corps, tels que les sulfures rouge et noir de mercure, on a appliqué le nom d'isomériques.

Il est maintenant bien entendu, je pense, que, le cas excepté de formes instables d'éléments, la rencontre d'éléments en différents états allotropiques signifie que, dans les cas respectifs, les atomes sont différemment arrangés dans les molécules dont se compose le corps. Je n'ai pas besoin de m'étendre ici sur ces définitions; il convient seulement d'insister sur la grande importance industrielle du changement dans les conditions moléculaires des métaux et des alliages, produits, comme ils le sont, par des influences comparativement faibles. Vous n'oublierez pas l'importance du sujet si vous vous rappelez que la signification morale de l'allotropie, ou plutôt de l'isomérisme, a été reconnue par l'un des écrivains les plus fins et les plus spirituels des temps modernes, car le *Cas étrange* raconté par M. L.-R. Stevenson montre ce qui pourrait arriver si le même être humain révélait alternativement deux natures et deux attributs entièrement différents. Je n'ai pas hésité à vous faire cette citation, parce que certains métaux peu-

vent être amenés, par de faibles influences, à prendre des formes dans lesquelles, par rapport au service spécial qu'on leur demande, ils se comportent soit utilement, soit d'une manière entièrement préjudiciable.

En ce qui concerne les métaux, les chimistes, même jusqu'à ce jour, ont mis peu d'empressement à examiner les conditions sous lesquelles un métal peut montrer, lorsqu'il est pur, des propriétés très différentes, et peut passer, comme on dit, d'un état allotropique à un autre. Berzélius avança que les métaux osmium et iridium pouvaient exister en différents états allotropiques, et, en 1884, Joule et Lyon Plaifair montrèrent que certains métaux en différents états allotropiques possèdent des volumes différents, et, quoique l'analyse chimique ne puisse découvrir aucun changement dans la composition d'un métal particulier en aucun de ses différents états, ses propriétés sont grandement différentes. En voici plusieurs exemples. En 1849, Bolley nous apprit à préparer le plomb sous la forme que voilà par l'électrolyse. Il est aussi pur que ce morceau de feuille de plomb; mais celui de Bolley s'oxyde rapidement à l'air et se convertit rapidement en une poudre jaune, tandis que le plomb en feuille ne change pas, comme on le sait. Voici une forme de cuivre qui a été préparée pour la première fois, en 1878, par Schutzenberger; son poids spécifique est inférieur à celui du cuivre ordinaire; il s'oxyde rapidement à l'air; il se comporte en présence de l'acide nitrique différemment que le cuivre commun et peut enfin être converti en cuivre ordinaire par un contact prolongé avec l'acide sulfurique. Des cas semblables d'allotropisme sont signalés par Fritsche, pour l'étain, et par Schutzenberger, pour l'argent. Je n'ai pas fait d'allusion spéciale à l'antimoine de Gore ou aux modifications de nickel et de palladium, parce que dans leurs cas le passage d'un état à l'autre est déterminé par la présence ou l'absence de gaz enfermés et que, par conséquent, le phénomène devient plus compliqué que lorsque la composition du métal n'est pas changée. Il est tout à fait vrai que dans les cas que j'ai mentionnés les variations dans les propriétés — l'allotropie du même élément — sont beaucoup moins marquées que les variations qui caractérisent l'isomérisme des composés organiques; mais elles sont néanmoins très réelles et importantes, et si l'on connaissait les métaux que j'ai cités seulement dans leurs conditions instables, ils seraient impropres à tout emploi industriel. Supposons un vase revêtu de cuivre de Schutzenberger ou une citerne doublée de plomb Bolley, — la désintégration et la ruine s'effectueraient rapidement dans l'un et l'autre cas.

Fritsche a trouvé que certains lingots d'étain, lorsqu'ils sont exposés aux rigueurs d'un hiver russe, tombent en poussière. Cette poudre est certainement une forme allotropique de l'étain; elle est grise et en aiguilles, mais en la chauffant bien au-dessous de son point de fusion, elle est changée en étain ordinaire, et Fritsche fait remarquer que cette propriété qu'a l'étain de passer à une condition inaccoutumée a donné lieu, en une occasion, à une certaine difficulté. On avait déposé dans un magasin convenable une certaine quantité de boutons livrés en bon état par un manufacturier, composés principalement d'étain et destinés à l'ornement d'uniformes de l'armée. Or il arriva qu'à l'inspection des autorités militaires on ne trouva plus qu'une masse informe de poudre grise, parce que, l'étain ayant pris sa forme allotropique, les boutons avaient disparu. J'ai vu des spécimens de cet étain, et je regrettte de n'avoir pu en avoir un fragment à ma disposition.

Nous allons maintenant considérer la question suivante : les métaux, lorsqu'ils s'unissent entre eux, conservent-ils leurs conditions normales, ou prennent-ils dans tous les cas des états allotropiques? Il est un peu difficile d'obtenir la preuve expérimentale de la manière dont se comportent les métaux, mais j'essayerai de vous présenter quelques faits.

Joule a prouvé que lorsque le fer a été dégagé de son amalgame en séparant par distillation le mercure, le fer métallique prend feu s'il est exposé à l'air et montre clairement qu'il diffère du fer ordinaire et qu'il est, en fait, une forme allotropique de ce métal. Moissan a fait voir que de semblables effets se produisent dans le cas du chrome

et du manganèse, du cobalt et du nickel, lorsqu'on les dégage de leurs amalgames au mercure.

Les preuves ne manquent pas de l'allotropie dans les métaux dégagés des alliages solides, aussi bien que des amalgames fluides au mercure. On peut regarder certains alliages comme des solutions solidifiées, et, lorsqu'on traite ces corps avec un dissolvant convenable, ordinairement un acide, il arrive souvent qu'un métal constituant est dissous et que l'autre est dégagé sous une forme insoluble. Voici un nouvel alliage de potassium et d'or, contenant environ 10 pour 100 du métal précieux. Si l'on jette un fragment de cet alliage sur l'eau, le potassium s'enflamme, décompose l'eau, et l'or est dégagé sous forme d'une poudre noire; c'est une forme de cette poudre noire ou brun foncé qui est, je crois, une modification allotropique de l'or, car il est évident qu'il se combine avec l'eau pour former un hydride aurique. Si l'on chauffe cet or noir au rouge sombre, il reprend sa couleur ordinaire d'or. Les Japonais emploient cet or, dégagé d'alliages de cuivre et or, d'une façon remarquable, car ils produisent, au moyen de certaines solutions, une magnifique patine sur cuivre qui ne contient que 2 pour 100 d'or, alors qu'il suffit d'une simple trace du dernier métal pour altérer la teinte de la patine. — Voici une partie de la poignée d'un couteau japonais qui consiste en *shi-bu-ichi*, un alliage contenant environ parties égales d'argent et de cuivre. Le canard représenté est en *shakudo*, alliage de cuivre et de 1 à 5 pour 100 d'or. On donne par décapage une patine grise au *shibuichi* et une patine pourpre au canard en *shakudo*, et la disposition est si ingénieuse que le cou du canard paraît être sous l'eau et n'est visible que lorsqu'on dirige avec la main la lumière en certains sens.

Le meilleur exemple que je connaisse du changement produit dans un métal par l'action du mercure est celui qui est fourni par l'expérience suivante que m'a fait connaître M. Laurie, dont j'ai déjà signalé les travaux dans une autre direction dans la dernière leçon. Voici une plaque d'aluminium, et vous savez qu'elle peut rester longtemps exposée à l'air sans subir une oxydation sensible. Le mercure aussi ne s'oxyde pas à l'air, à la température ordinaire; mais si l'on couvre la surface de cette plaque d'une couche de mercure, il s'y produit une oxydation rapide, et elle est bientôt recouverte d'une pellicule blanche d'alumine qu'on peut détacher en flocons. Évidemment, la condition de l'aluminium a été modifiée par l'union de ce métal avec le mercure.

Vous vous rappelez que, dans la dernière leçon, nous avons vu que l'eau peut être gelée par la solution dans le mercure d'un métal fusible finement divisé. Il n'est pas indifférent de savoir si l'on a employé à l'état de poudre les constituants mélangés de l'alliage, ou si l'alliage a été préalablement préparé par fusion et puis pulvérisé, ce qui montrerait que l'acte de fusion a produit un changement dans l'arrangement moléculaire ; c'est là un point sur lequel portent actuellement mes investigations, qui donnent des résultats un peu contradictoires. L'explication de la dépolymérisation des métaux, lorsqu'ils sont unis entre eux, est assez compliquée, mais j'essayerai de vous la donner aussi brièvement que possible. Mazzetto a montré, le premier, qu'il y a aussi abaissement de température, quoique bien moins grand, dans le cas où l'on mélange de l'étain fondu avec du plomb fondu, de sorte que l'abaissement de la température n'est réellement que le fait exclusif de solution des métaux dans le mercure. Un autre pas dans cette voie a été fait par le professeur W. Spring, de Liège (1), par les résultats qu'il a obtenus en formant les alliages par la compression des poudres de leurs métaux constituants, comme je l'ai montré dans la dernière leçon. Spring a trouvé, en déterminant la quantité de chaleur développée par les alliages de plomb et d'étain à leur refroidissement de l'état de fusion, qu'il se dégage alors plus de chaleur qu'on ne devait s'y attendre d'après les résultats du calcul, et que la différence est si grande qu'on ne peut l'attribuer à des erreurs d'observation, car, dans les chiffres actuels, elle s'élève à plusieurs centaines de calories pour un poids de 100 grammes. Il conclut que lorsque de l'étain fondu est ajouté à du plomb fondu, la constitution atomique des molécules est simplifiée, c'est-à-dire que la

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique* [3], t. 11, n° 5, 1885.

dépolymérisation a lieu. Supposons que chaque molécule de plomb fondu contienne un nombre arbitraire d'atomes, soit cinq atomes, et que la molécule d'étain fondu contienne aussi cinq atomes. Si l'on ajoute une molécule de plomb aux trois molécules d'étain, de façon à former l'alliage $PbSn^3$, on aura pour résultat cinq groupes de $PbSn^3$; mais chaque molécule de l'alliage contiendra quatre atomes au lieu de cinq, comme le montre le tracé diagrammatique. Ce changement moléculaire que j'ai effectué en arrachant en deux les atomes, exige de la chaleur pour opérer le travail de réarrangement dans le mélange fondu des métaux; et, comme cette chaleur est absorbée, il se produit du froid, et il devient donc évident que la théorie et l'expérience conduisent à la fois à l'idée d'un changement moléculaire produit par l'alliage des métaux.

[La nature du changement moléculaire ayant pour résultat l'absorption de la chaleur qui accompagne le mélange du plomb et de l'étain fondus, et le dégagement de chaleur qu'on observe lorsque les alliages de ces métaux se solidifient ont été démontrés à l'assemblée au moyen de diagrammes et d'images qu'il serait difficile de décrire ici. Le lecteur devra donc consulter le mémoire déjà cité du professeur Spring. Le sujet se complique par la possibilité d'une combinaison chimique dans le cas de certains alliages tels que $PbSn^3$.]

Debray nous a donné le cas d'un alliage dans lequel une simple élévation de température produit un changement allotropique dans les métaux constituants. Il se prépare comme il suit : on mélange 95 parties de zinc par fusion avec 5 parties de rhodium et l'on traite l'alliage avec de l'acide hydrochlorique, qui dissout et fait disparaître le gros du zinc, en laissant un riche alliage de zinc-rhodium, qui contient environ 80 pour 100 de rhodium. Lorsqu'on chauffe cet alliage dans le vide à une température de 400° centigrades, une légère explosion a lieu, mais il n'y a pas dégagement de gaz, et l'alliage devient alors insoluble dans l'eau régale qui le dissolvait facilement avant que l'élévation de température eût occasionné son changement d'état. Nous voici donc en présence d'un cas incontestable d'isomérisme dans les alliages, la solution, instable, soluble, de l'alliage pouvant passer à la forme insoluble par une élévation comparativement légère de température.

Nous avons vu les états allotropiques produits par les métaux lorsqu'ils sont séparés de leurs amalgames, et lorsqu'ils sont unis entre eux, et je vous ai donné la preuve de polymérisation causée par l'acte de l'alliage des métaux. Nous avons justement examiné un cas dans lequel une simple élévation de température suffit pour causer le changement moléculaire dans un alliage. Or, c'est là une base expérimentale ferme pour l'idée qui fut suggérée à Mathiessen, il y a près de trente ans, par une étude de la résistance électrique des alliages solides, que, lorsque les métaux sont unis pour former des alliages, il arrive dans la plupart des cas qu'un métal, et quelquefois les deux métaux, prennent l'état allotropique. Il montra, par exemple, que l'argent possède une conductibilité représentée par 100, et que l'addition d'une petite quantite d'or à l'argent est accompagnée d'un abaissement rapide de son pouvoir conducteur. La conductibilité du cuivre pur peut être représentée par le nombre 98, et elle est grandement diminuée par l'addition d'une petite portion d'étain, comme le montrent les courbes données dans la dernière leçon. Mathiessen fait remarquer que la quantité d'étain est trop faible pour qu'on puisse admettre la formation d'un composé chimique, et conclut de ce fait et d'autres preuves que le passage à un état allotropique peut seul expliquer le résultat. Cela me conduit à parler de l'influence de petites quantités d'un élément sur de fortes masses d'un autre. Est-ce donc là, après tout, une grande affaire, pourriez-vous me dire; croyez-vous qu'un métal puisse prendre un état allotropique en vertu de la présence d'une petite quantité de matière étrangère qu'il recèle en lui? Une masse est-elle pire ou meilleure, si ses propriétés physiques ou mécaniques sont grandement modifiées? Le câble sous-marin répondra au premier cas. Cela peut paraître étrange; il est évident que le succès commercial d'un câble sous-marin tient à la vitesse avec laquelle on peut transmettre des dépêches, et nous avons sur ce point le témoignage de M. Preece, qui nous dit qu'un câble fait avec du cuivre d'aujourd'hui, quand on reconnaît la nécessité

d'employer du cuivre pur, transportera deux fois plus de dépêches qu'un câble semblable en cuivre moins pur le faisait en 1858, alors qu'on n'avait pas encore reconnu l'influence des impuretés pour augmenter la résistance électrique. Un mémoire de sir W. Thomson montre combien est importante la pureté du cuivre et combien est obscur le mode d'action de l'impureté. Je crois qu'il suffira de vous dire que la présence de 1/10 pour 100 de bismuth dans le cuivre peut, en réduisant sa conductibilité, être fatale au succès commercial d'un câble.

L'influence de petites quantités de matière étrangère est plus marquée dans le cas du fer. L'acier diffère du fer, comme vous le savez, en ce qu'il contient une petite quantité de carbone. Si l'on introduit dans le fer 2/10 pour 100 par poids de carbone, on produit une matière qui sera excellente pour un pont ou une plaque de chaudière, mais qui, façonnée en arme, donnera des résultats absolument défectueux, car celle-ci se courberait comme le ferait une épée mauvaise sur laquelle on exercerait des flexions très modérées. D'un autre côté, si l'on introduit 8/10 pour 100 de carbone, on obtient une matière avec laquelle on peut faire un excellent rasoir, mais qui ne conviendrait nullement pour un rail ou pour la construction d'un pont.

J'arrive maintenant à l'or. L'addition de 2/10 pour 100 par poids de bismuth convertirait l'or, au point de vue du monnayage, en une matière détestable qui s'émietterait sous la pression exercée sur le coin. On pourrait multiplier à l'infini des exemples de même nature. Je citerai seulement une constatation de sir Hussey Vivian, qui apprend qu'une millième partie d'antimoine convertit le cuivre de premier choix en un cuivre de la plus mauvaise qualité. Voici un échantillon de l'alliage appelé *métal jaune*, qui aurait été certainement condamné, parce que sa fracture montre la preuve de la présence de la dix-millième partie d'antimoine qui est reconnue porter préjudice aux propriétés nécessaires pour le travail de l'alliage.

Est-il possible d'expliquer de pareils faits? Nous avons vu que des variations comparativement légères dans les conditions extérieures peuvent affecter l'arrangement atomique des métaux et nous devons maintenant déterminer quelles sont les relations qui peuvent exister entre les atomes de la masse métallique et les atomes de l'impureté ajoutée. Premièrement, en ce qui concerne la cohésion d'un métal, on peut rechercher cette propriété soit au moyen de la chaleur, soit en soumettant le métal à un effort mécanique; et, dans une investigation à laquelle j'ai consacré beaucoup de temps, j'ai choisi la ténacité comme étant la propriété à éprouver, dans le but de déterminer l'effet de la matière ajoutée sur un métal ou sur un alliage, lorsqu'on essaye de déchirer en deux le métal dans une machine ordinaire d'essai. Je choisis l'or comme sujet de l'expérience pour les raisons suivantes : d'abord, parce que c'est un métal qu'il est possible de purifier à un très haut degré, qu'il n'est pas susceptible de s'oxyder et que l'exactitude des résultats n'est pas affectée par la présence des gaz emprisonnés. L'or le plus pur a une ténacité de sept tonnes par pouce carré et il peut subir un allongement d'environ 25 pour 100 avant de se rompre. L'or étalon qui contient plus de 91 pour 100 d'or, le métal allié étant du cuivre, possède une résistance de traction de dix-huit tonnes par pouce carré et peut être étirée de 30 pour 100 avant de se rompre; en fait, lorsqu'un éminent ingénieur vit les résultats de ces essais, il exprima son opinion qu'il était possible de faire un excellent canon d'or étalon, si l'on n'avait pas à tenir compte du coût de la matière. Toutefois, si l'on ajoute alors de petites quantités de certains métaux, 1/100, 1/10 ou 2/10 pour 100, la cohésion du métal est réduite d'une façon très remarquable, comme l'a montré Hatchett en 1803. La barre que voici contient 100 souverains (pièce d'or de 25 fr. 21) fondus avec 1/10 pour 100 de plomb; vous voyez que sa cohésion est extrêmement réduite, car elle est aussi cassante que possible. J'ai essayé d'ajouter à l'or pur des métaux et métalloïdes autres que le plomb, en en introduisant dans chaque cas presque jusqu'à 2/10 pour 100 d'aussi purs que possible. Quelques-uns de ces éléments réduisent la ténacité et l'extensibilité de l'or à un degré très bas, tandis que d'autres augmentent l'une de ses propriétés ou les deux à la fois. Je n'essayerai pas de vous donner une explication de ces faits. Depuis 1826, époque à laquelle Gmelin appela

l'attention sur les relations entre le poids atomique des éléments qui ont des propriétés semblables, les chimistes se sont activement occupés d'établir les analogies entre les propriétés des éléments et de les arranger systématiquement; le résultat de ces recherches (surtout dû aux travaux de Newlands, Mendeleef et Lothar Meyer) a été la promulgation de la loi périodique. Cette loi établit que les propriétés des éléments sont une fonction périodique de leurs poids atomiques. Lothar Meyer a été plus loin et a montré qu'il existe un rapport remarquable entre les volumes atomiques des éléments. Maintenant, les atomes, pour si petits qu'ils soient, ont cependant un volume, et chaque élément en a un qui lui est propre. On ne peut mesurer absolument le volume atomique, mais on peut obtenir des mesures relatives « en prenant des quantités des éléments telles qu'elles soient proportionnelles à leurs poids atomiques et en comparant l'espace occupé par ces quantités ». On trouve les volumes atomiques relatifs des éléments en divisant les poids atomiques des éléments par leurs pesanteurs spécifiques. Le poids atomique de l'or est 196.2; $\frac{196.2}{19.3} = 10.2$ volume atomique, ce qui signifie en système métrique que 196.2 grammes d'or occupent un espace de 10.2 centimètres cubes. D'autre part, le plomb aurait le fort volume atomique de 18.1 et le potassium celui de 45.1. Maintenant, voici la question : le pouvoir qu'ont certains éléments de produire la fragilité correspond-il à quelque autre propriété des métaux dont on puisse se servir pour leur classification? Les faits indiqués dans la loi périodique furent, en 1869, représentés graphiquement par Lothar Meyer dans sa courbe bien connue des éléments. Adoptant les poids atomiques et les volumes atomiques comme coordonnées, il montra que les éléments peuvent être arrangés suivant une courbe représentant une série de boucles, dont les points les plus élevés sont occupés par le cæsium, le rubidium, le potassium, le sodium et le lithium, tandis que les métaux qui sont le plus utiles pour l'usage industriel occupent les portions inférieures de plusieurs sinuosités.

Un examen des résultats que j'ai obtenus jusqu'à présent montre que pas un seul des métaux ou métalloïdes qui ont une place à la base de l'une des boucles de la courbe de Lothar Meyer ne diminue la ténacité de l'or. D'un autre côté, il est clairement démontré que les métaux qui rendent l'or fragile occupent des positions élevées sur la courbe. Cela semblerait montrer qu'il existe quelque relation entre l'influence exercée par les impuretés métalliques et autres et leurs poids atomiques ou leurs volumes atomiques. Il n'est guère probable qu'elle soit due au poids atomique, parce que le cuivre, avec un poids atomique de 63.2, a presque la même influence sur la ténacité de l'or pur que le rhodium, avec un poids atomique de 104, ou que l'aluminium, dont le poids atomique est de 27,0. Le tableau plus bas, qui comprend les résultats de mes expériences, rendra évident que les métaux qui diminuent la ténacité et l'extensibilité de l'or ont des volumes atomiques élevés, tandis que ceux qui augmentent ces propriétés possèdent ou la même valeur atomique que l'or, ou une valeur inférieure. De plus, l'argent a la même valeur atomique que l'or, 10.2, et sa présence en petites quantités a une très faible influence de manière ou d'autre sur la ténacité ou l'extensibilité de l'or.

Plusieurs des éléments dont on a examiné l'action occupent des positions un peu anormales, et la raison en reste à expliquer. J'hésite à vous présenter une théorie mécanique quelconque pour expliquer l'action des éléments, mais il peut être utile de se rapporter aux sphères que voici pour avoir une indication grossière de ce qui peut se passer. Si l'on dispose cinq sphères, représentant des atomes d'une certaine valeur, de manière à se toucher entre elles, il est évident que l'addition d'un élément avec un petit volume atomique peut augmenter la ténacité en comblant l'espace central qui resterait autrement vide; avec un pareil arrangement de cinq atomes, l'addition d'un élément avec le même volume atomique que celui qu'ils ont tendra à les écarter légèrement en les éloignant l'un de l'autre, et agira, par conséquent, préjudiciellement dans un groupe de cinq atomes, bien qu'il remplisse exactement l'espace laissé dans un groupe de six atomes, et dans l'un et l'autre cas l'insertion d'un volume atomique plus

fort que celui de chaque membre du groupe doit tendre à pousser en dehors les membres d'un des groupes à cinq ou à six atomes, et par cela diminuer la cohésion de la masse. Il est incontestable que, dans certains cas, la condensation a lieu, et c'est ainsi qu'on peut expliquer quelques résultats anormaux.

Nom de l'élément ajouté.	Résistance à l'extension. Tonnes par pouce carré.	Allongement pour 100 (sur trois pouces).	Impureté pour 100.	Volume atomique d'impureté.
Potassium	Moins que 0.5	Pas sensible.	Moins que 0.2	45.1
Bismuth	0.5 (environ).	»	0.210	20.9
Tellurium	3.88	»	0.186	20.5
Plomb	4.17	4.9	0.240	18.0
Thallium	6.21	8.6	0.193	17.2
Étain	6.21	12.3	0.196	16.2
Antimoine	6.0 (environ).	En question.	0.203	17.9
Cadmium	6.88	44.0	0.202	12.9
Argent	7.10	33.3	0.200	10.1
Palladium	7.10	32.6	0.205	9.4
Zinc	7.54	28.4	0.205	9.1
Rhodium	7.76	25.0	0.21 (environ).	8.4
Manganèse	7.99	29.7	0.207	6.8
Indium	7.99	26.5	0.290	15.3
Cuivre	8.22	43.5	0.193	7.0
Lithium	8.87	21.0	0.201	11.8
Aluminium	8.87	25.5	0.186	10.6

Des questions d'un grand intérêt industriel s'offrent d'elles-mêmes, surtout en ce qui touche au fer. En ce qui concerne ce métal, l'action qu'exercent sur lui d'autres éléments paraît être analogue à celle qu'ils exercent sur l'or, quoique la question se trouve grandement compliquée à cause des rapports du fer avec l'oxygène et de la présence des gaz enfermés. Il suffit, pour l'instant, de constater que le volume atomique du fer est 7; que le carbone, dont le volume atomique est petit, augmente la ténacité du métal lorsqu'il s'y trouve en quantités variant de 0.2 à 1 pour 100. D'un autre côté, le soufre et le phosphore ont respectivement les forts volumes atomiques de 15.4 et 14.8, et ces deux éléments produisent un effet très préjudiciable sur les qualités du fer. Prenons le cas de l'arsenic, dont le volume atomique est de 13.3. M. Harbord, un de mes élèves, a lu récemment un mémoire devant le *Iron and steel Institute*, dans lequel il montre que l'effet de la présence de 2/10 pour 100 d'arsenic est très préjudiciable au fer.

Nous ne connaissons pas encore l'influence du manganèse sur le fer absolument pur, mais nous savons qu'elle est très remarquable lorsque ce corps est simultanément présent avec le carbone. On ne peut pas faire un aimant avec du fer qui contient une certaine proportion de manganèse. Le volume atomique de ce corps est le même que celui du fer; il ne doit donc pas avoir une action préjudicielle sur la ténacité du métal, et je crois pouvoir affirmer qu'il n'en a pas. Mais, pour ce qui concerne la perméabilité du fer au magnétisme, le manganèse a un effet remarquable, car, comme nous l'apprend le docteur Hopkinson, « le manganèse pénètre dans la molécule du fer qu'on doit regarder comme propre au magnétisme et détruit les propriétés magnétiques du métal ». Je ne pouvais espérer une meilleure preuve du changement moléculaire dans un métal.

Soit encore la propriété caractéristique de l'acier qui est de devenir dur par un refroidissement rapide, et qu'il doit au carbone contenu dans le métal. Voici une lame d'acier doux qu'on courbe facilement; elle contient environ 5/10 pour 100 de carbone; chauffée au rouge et rapidement refroidie, elle devient dure. Voici une autre lame contenant la même proportion de carbone; chauffée au rouge et refroidie rapidement, elle devient plus tendre qu'elle n'était d'abord, au lieu de devenir plus dure. Cette matière remar-

quable contient du manganèse ajouté au carbone, et le manganèse a complètement détruit l'action du carbone. J'emprunterai mon dernier exemple an chrome. La présence de ce corps dans le fer, concurremment avec le carbone, confère à ce métal une dureté extraordinaire. Un projectile d'acier chromé, de 30 centimètres de long, projeté par une arme à feu sur des plaques de blindage faites par nos meilleurs fabricants, en a percé une de 40.5 centimètres d'épaisseur, qui a été fortement endommagée; et réciproquement, une plaque de blindage en fer trempé contenant du chrome a résisté à un boulet de plus de 1000 kilogrammes, lancé par un canon Armstrong de 41 centimètres, chargé de plus de 400 kilogrammes de poudre, qui n'a produit qu'un creux de 4.40 centimètres. Ce résultat est vraiment extraordinaire quand on pense à l'énorme puissance d'un boulet d'une tonne ainsi projeté. Le chrome a le même poids atomique que le fer.

Je n'irai pas plus loin cette fois; seulement je vous demande de vous rappeler que la connaissance des faits du genre de ceux que nous avons examinés nous vient de temps très anciens, car l'influence produite sur les métaux par de petites quantités de matière ajoutée a produit un effet remarquable sur le développement de la chimie, surtout en entretenant chez les anciens chimistes la croyance ou la possibilité d'ennoblir une base métallique de façon à la transmuer en or. Ce fut là l'objet auquel ils consacrèrent leur existence et sacrifièrent leur santé et pour lequel ils travaillèrent avec ardeur et persévérance. Nous avons hérité de leurs travaux, et leurs vœux ont été exaucés d'une tout autre manière qu'ils ne pensaient, car, à un point de vue industriel sinon scientifique, les métaux sont transmués par des traces d'impureté. Peut-être approchons-nous d'une explication des causes agissantes, mais il reste le fait que le fer à l'état de substance plastique, pouvant être façonné en ornements les plus délicats, peut être changé en un produit de grande résistance avec lequel on peut fabriquer des plaques de blindage et des cuirasses. Pour le présent au moins, cette matière peut assurer la défense d'un pays, et ce résultat paraît venir de ce que le carbone, le manganèse et le chrome ont de faibles volumes atomiques.

III

Il y a vingt-quatre ans, l'artiste accompli, feu M. Willams Burges, architecte et antiquaire, donna une suite de *lectures Cantor* devant la Société des arts. Il avait été chargé par le Conseil de montrer comment les arts avaient été appliqués anciennement à l'industrie ; comment ils le sont actuellement et combien il est possible d'accroître leur application. M. Burges s'occupa assez longuement du bronze, du cuivre, de l'or et de l'argent, et ses leçons furent généralement considérées d'une si grande importance que le directeur actuel des arts au South Kensington en fit le sujet d'un discours qu'il prononça devant cette Société en février 1887, lorsqu'il passa en revue les progrès accomplis durant les trente dernières années.

Mais, me direz-vous, un métallurgiste ne peut parler avec autorité de ces questions d'art ; j'ai cependant traité du sujet d'une façon qui me permet, je crois, de mettre sous vos yeux d'importantes vérités, intéressant une vaste série d'opérations industrielles, et d'affirmer en même temps la véritable fonction de l'art en indiquant la direction dans laquelle on peut augmenter l'agrément des objets que nous possédons le plus ordinairement et qui sont d'usage dans la vie journalière. Permettez moi, d'abord, de vous expliquer que j'ai l'intention de comprendre sous le titre de cette leçon tous les faits qui se rattachent, à mon avis, aux couleurs des métaux et des alliages, que ces couleurs leur soient naturelles, ou qu'elles leur soient données artificiellement, ainsi qu'un court examen de l'influence que les couleurs des métaux paraissent avoir exercée sur l'histoire de la science.

Je propose de prendre un point de départ qui paraîtra un peu reculé. On dit que le cuivre est rouge, l'or jaune et l'argent blanc, mais il n'est aucunement certain que les

premières races du monde aient eu une perception très claire de la différence qui existe entre ces diverses couleurs métalliques. En ce qui concerne l'ancienne civilisation des Hébreux et des Grecs, M. Gladstone croit que le sentiment de la couleur — c'est-à-dire le pouvoir de reconnaître la couleur et de la distinguer simplement du lumineux ou de l'obscur — était imparfaitement développé, et pense que « le point de départ est un aveuglement absolu à la couleur dans l'homme primitif » ; il prétend que le sentiment de la couleur s'est graduellement développé jusqu'à devenir aujourd'hui une part familière et reconnue de notre héritage. Il ajoute qu'on peut trouver, peut-être, un souvenir très significatif de l'ancien état des choses dans la préférence (bien connue des manufacturiers), qu'ont les nations non civilisées pour la couleur chaude, pour ce qu'il appelle poétiquement la *couleur criarde*.

Le docteur Magnus pense que le sentiment de la couleur dans l'homme a considérablement progressé pendant les deux mille dernières années, et le professeur Haeckel partage cette opinion. Mais elle est contredite par Romanes qui m'a fait part de quelques observations à ce sujet, en vue de cette leçon ; il me paraît étrange que les nations sauvages, si elles manquent réellement du sentiment de la couleur, emploient ces couleurs comme elles le font dans les métaux et les tissus, par exemple dans une masse de guerre, ou un tuyau de pipe, alliées et fondues avec l'intelligence et le discernement que nous remarquons souvent. On peut observer en outre que l'homme primitif a pu tenir d'ancêtres plus reculés quelque sensibilité à la couleur, et nous avons appris que l'attraction des oiseaux et des insectes pour les colorations éclatantes dans les fleurs, qu'ont partagée nos ancêtres plus rapprochés, est d'une grande importance dans l'origine de l'espèce et dans le maintien de la vie organique.

Sans doute, il y avait dans les anciens temps beaucoup de confusion entre la coloration éclatante pure et la couleur, comme le montre le magnifique passage de saint Augustin dans lequel il dit : « Car cette reine des couleurs, la lumière, baignant tout ce qu'on voit, partout où je suis dans le jour, glisse autour de moi sous des formes variées et me caresse pendant que je m'occupe d'autres choses et que je ne l'observe pas. » Toutefois, s'il était prouvé que le pouvoir de distinguer la couleur des métaux n'était pas largement répandu parmi les Égyptiens, les Hébreux et les Grecs, il est au moins certain qu'il existait des individus de ces nations qui, dans les temps très anciens, connaissaient toute son importance et qui, bien qu'ayant confondu différentes pierres précieuses sous des noms génériques, appréciaient leurs diverses couleurs et savaient, en outre, qu'en fondant du sable avec addition d'une petite quantité de certains minéraux, ils pouvaient produire des pierreries artificielles de diverses teintes.

Je me suis proposé en vous faisant remonter si loin dans la discussion d'un sujet qui paraît évident de vous faire remarquer la liaison étroite qui existe entre l'ancienne connaissance et l'appréciation des couleurs dans les métaux ou minéraux et la fondation de la science de la chimie.

Dans l'histoire scientifique ancienne, les sept métaux connus des anciens, passaient pour se rapporter spécialement aux sept principales planètes dont ils portaient les noms à l'origine et dont les couleurs étaient réfléchies dans les métaux. Ainsi l'or ressemblait au soleil, l'argent à la lune, et le cuivre empruntait sa teinte rouge à la planète rouge Mars. La croyance en la relation intime entre les couleurs et les métaux, dont elles partageaient la nature occulte, fut très persistante et l'on connaît un auteur du dix-septième siècle, sir John Peltus, disant que « les peintres tirent des métaux leurs couleurs les meilleures et les mieux appropriées, dont sept, reconnues capitales, proviennent des sept métaux principaux qui sont influencés par les sept planètes. » Un écrivain moderne Leslie, a ressuscité cette opinion en disant « que lorsque Newton essaya d'additionner les rayons de lumière décomposés par le prisme, et se hasarda à leur assigner le nombre sept, il était apparemment influencé par quelque disposition secrète au mysticisme. »

Il me serait impossible d'estimer l'importance de la couleur des métaux par rapport à l'histoire scientifique, car les tentatives pour produire un métal avec la couleur et les

propriétés de l'or ont suscité la plus vive ardeur dans des recherches ardues, soutenue par un espoir fiévreux, sujet de déceptions et de fraudes calculées, poursuivi avec une passion que n'avait jamais provoquée tout autre objet humain. Elle a conduit au désespoir, à la folie et à la mort; mais, finalement et malgré tout, l'alchimie a préparé la voie pour la naissance de la chimie et pour le véritable avancement de la science.

Autrefois comme aujourd'hui, l'or était une forme extrêmement recherchée de fortune portative, et sa couleur était peut-être ce qu'il avait de plus distinct et de plus remarquable. Je ferai observer incidemment que l'idée dominante de la couleur par rapport à celle des divers métaux est restée dans cette phrase familière : « Je voudrais bien voir la couleur de sa monnaie », qui exprime curieusement un désir, tempéré par le doute de son accomplissement. En regardant en arrière, on trouve que du troisième au dix-septième siècle au moins, la couleur de l'or passionna les anciens expérimentateurs et les entraîna aux plus étranges sacrifices, même à celui de la vie, pour essayer d'imiter et même de produire effectivement le précieux métal. Voyons le genre de faits connus durant la période que j'ai indiquée :

Dans les temps barbares on employait des morceaux d'or martelés ou battus en plaques ou feuilles minces que l'on associait avec des pierres colorées et du corail, pour former des parures d'ornement. Le progrès qui suivit fut de dorer des métaux, et, pour cela, on sacrifiait momentanément la couleur de l'or en combinant ce métal avec du mercure. On opérait ainsi au temps de Vitruve, 80 ans avant J.-C., et l'on employait la chaleur pour enlever à l'état de vapeur le mercure qui avait été uni à l'or, laissant une couche mince du métal précieux sur la surface à dorer. Mais cette méthode de dorure ne fut probablement pas la première, car, d'après un papyrus du troisième siècle environ de notre ère, on se servait du plomb pour cette fin. L'or, lorsqu'il est fondu avec le plomb, perd entièrement sa couleur dorée; mais le plomb, lorsqu'on applique la chaleur à l'air, s'écoule et disparaît comme un oxyde fusible, laissant le précieux métal sur l'objet métallique à dorer, la base métallique se trouvant transformée, au moins superficiellement en or. Le point sur lequel j'ai besoin d'insister est que la couleur métallique de l'or disparaît pendant que l'artisan pratique le procédé et qu'elle réapparaît à la fin de l'opération; et je suis convaincu que c'est ce résultat purement technique qui a conduit les anciens chimistes à croire que la production réelle de l'or — transformation des métaux basiques en or — était chose possible. Depuis Geber, le grand chimiste arabe du septième siècle, le plus grand observateur de tous, Roger Bacon, vit combien il fallait peu de certaines substances pour détruire la couleur rouge du cuivre ou la couleur jaune de l'or. Une trace d'arsenic suffit pour faire disparaître la couleur rouge du cuivre; c'est sur ce fait que les alchimistes se basaient généralement pour prétendre qu'une petite quantité de l'agent véritable, si seulement on pouvait le trouver, donnerait à une base métallique la couleur de l'or. Voyez, disaient-ils, combien peu de mercure il faut pour changer l'aspect de l'étain métallique. Voici une barre d'étain de 60 centimètres de long et de 25 millimètres d'épaisseur qu'il est très difficile de casser quoiqu'on puisse facilement la courber en deux. Si je frotte seulement un peu de mercure à sa surface, il se produit un effet remarquable, car le métal fluide pénètre le solide, et dans quelques secondes la barre se cassera facilement, et la surface de la fracture sera blanche comme l'argent. C'est par de semblables faits que les hommes furent conduits à croire qu'on pouvait produire le métal blanc, argent.

Successivement et à différentes périodes, des expérimentateurs soutinrent des opinions divergentes relativement à l'efficacité de l'agent transmutateur. Roger Bacon, au treizième siècle, prétendit qu'une partie de la substance précieuse suffirait pour convertir en or un million de parties de la base métallique. Basil Valentine, au quatorzième siècle, se serait contenté de la transmutation de soixante-dix parties de base métallique par une partie de l'agent, tandis que vers la fin du dix-huitième siècle, le docteur J. Price, de Guilford, ne réclamait pour la substance qu'il possédait que le pouvoir de transmuer de trente à soixante parties de la base métallique.

Il est assez curieux qu'aucun de ces chercheurs n'ait, paraît-il, préparé lui-même l'agent transmutateur, et qu'il l'ait reçu par voie mystérieuse d'un *étranger;* mais je ne m'appesantirai pas sur ce fait. Je me contenterai de signaler la persistance de l'idée régnante, relativement à l'efficacité singulière de l'agent transmutateur, et de citer Robert Boyle, chimiste distingué du dix-septième siècle qui s'employa, plus que tout autre, à réfuter les erreurs de l'alchimie. Il relate l'expérience suivante dans laquelle au lieu d'ennoblir une base métallique, il dégrada l'or et le fit déchoir en une base quelconque. Il purifia d'abord une petite quantité d'or, environ *deux drachmes*, avec grand soin et dit : « Je lui ajoutai une petite quantité de poudre qui m'avait été remise par un étranger ». — Il est étrange que lui aussi eût reçu l'agent transmutateur par la voie habituelle alors — et puis, laissant le métal un quart d'heure sur le feu, pour que la poudre s'y diffusât complètement...., le métal refroidi offrit l'aspect d'une masse de couleur sale....., il était cassant et, travaillé au marteau, éclata en plusieurs morceaux. » De ces circonstances, ajoute-t-il, « il semble qu'on peut sûrement admettre une opération presque aussi étrange que celle qu'on nomme projection (ou transmutation), car cette expérience montre que l'or..... le moins muable des métaux peut être en peu de temps extraordinairement changé..... par une quantité de matière aussi petite que celle de la poudre qui transforma mille fois son poids d'or. » A propos d'une semblable expérience, il observe « que la transmutation n'est nullement réelle, car elle n'est pas profitable, et qu'il n'est pas facile d'enlever les obstacles que la nature paraît avoir très industrieusement placés pour s'opposer aux altérations des corps ». Le changement dans la couleur de l'or était remarquable, mais Boyle n'avait produit qu'un alliage de la série redoutée par tous les bijoutiers, — *l'or cassant* — car la façon dont est affecté un alliage d'or et de cuivre par une petite quantité d'impureté offre une des plus sérieuses difficultés dans le travail de l'or. On sait depuis le septième siècle que de minimes quantités de certains métaux changent la couleur de l'or et le rendent cassant, c'est un fait qu'il est utile de démontrer.

Voici deux cents souverains, je vais les faire fondre et je leur ajouterai sous forme d'une petite balle une minime portion de plomb qui ne sera que la 2000e partie de la masse. Avant de faire cette addition, je verse un peu d'or pour former un petit lingot qu'on pourra courber et aplatir, afin d'avoir un témoin que le métal est parfaitement malléable, ductile et facile à travailler. Je coule le reste de la masse en barre et maintenant qu'elle est assez froide pour être prise à la main, vous voyez que je puis la casser avec mes doigts, ou du moins par un léger coup de marteau. La couleur de l'or est complètement changée, elle est devenue brun orange, et l'expérience a montré que la ténacité du métal, c'est-à-dire la résistance de l'or à l'arrachement a été réduite de 18 tonnes par pouce carré à 5 tonnes. Ces changements essentiels dans la propriété du métal ont été produits par l'addition d'une petite quantité de plomb. J'ai cité ces faits surtout pour montrer que les changements dans la couleur et dans les propriétés des métaux par de faibles variations de composition étaient de nature à faire croire aux alchimistes qu'il était possible de convertir le plomb et l'étain en or, et que le but pour lequel ils opéraient leur a permis de recueillir des faits qui ont servi subsidiairement à l'établissement graduel de la science chimique. Nous verrons que ces changements dans la couleur des métaux et des alliages produits par l'addition de petites quantités de matière étrangère sont d'une grande importance dans l'application artistique des métaux, mais je dois d'abord examiner de plus près quelques faits marquants relativement à la couleur des métaux, c'est-à-dire à l'action des métaux sur la lumière pour produire dans nos yeux un effet colorant. Nous pouvons croire que l'or a une couleur essentielle et distincte de jaune d'or ; il peut, cependant, posséder une vaste gamme de couleurs sans perdre aucunement la condition de pureté métallique absolue, ses rapports avec la lumière dépendant entièrement de la nature de sa surface, de son état en masse ou en division plus ou moins fine. L'or en masse est intéressant pour nous, mais il l'est peut-être plus encore lorsqu'il est excessivement battu, au point qu'un seul grain de la valeur de 4 centimes couvre un espace de 48 pouces carrés ou que, fine-

ment divisé les dimensions d'une de ses particules approchent de très près celles de l'atome élémentaire.

Cet exposé de la question a été étudié par Faraday, et la partie expérimentale du sujet relativement à l'or reste pratiquement telle qu'il l'a laissée. On sait très bien qu'une feuille d'or vue par lumière transmise apparaît verte ou bleue, suivant son épaisseur. Voici cette feuille d'or vert lorsqu'on la fait traverser par un rayon lumineux dont l'image est projetée sur l'écran sous forme d'un disque vert. Une portion de la lumière se réfléchit à la surface de la feuille et ce rayon réfléchi peut être saisi dans un miroir et projeté sur l'écran, de sorte que l'on peut voir côte à côte, le disque vert de lumière transmise et le disque jaune de lumière réfléchi de la même feuille d'or.

On peut facilement convertir l'or en un chlorure soluble qui produit une superbe solution dorée. Si cette solution contient très peu d'or, 35 milligrammes au plus par litre, et si l'on applique certaines méthodes chimiques pour précipiter l'or, c'est-à-dire pour le séparer de la solution à l'état solide, quoique très divisé, le métal peut montrer une gamme étendue de teintes, depuis le rouge jusqu'au noir.

(On ajoute quelques gouttes de phosphore dissous dans du bisulfure de carbone à un gallon (4 litres 5) environ d'une solution très étendue de chlorure d'or, dans un long cylindre en verre. Le rayon d'une lumière électrique lancé à travers le vase, montre dans la partie inférieure la présence du métal très divisé ayant la couleur naturelle de l'or, tandis que l'or plus finement divisé qui est en suspension donne au liquide une brillante couleur rouge qu'on peut projeter sur un écran blanc sous forme d'un éclatant disque rouge.)

Il serait facile de montrer que la lumière est semblablement affectée par d'autres métaux, mais j'ai choisi l'or comme exemple parce qu'il est aisé de le maintenir à l'état de pureté, pour si divisé qu'il soit. Nous devons donc modifier les idées que nous pouvions avoir sur un métal ayant exclusivement une couleur spéciale qui lui est propre, car il est évident qu'une couleur particulière est seulement due à un état défini de l'arrangement de ses particules. La relation intime entre l'état de la surface d'un métal et sa couleur est parfaitement montrée par les magnifiques boutons imaginés par sir John Barton. Il a prouvé que si l'on trace des lignes très fines étroitement serrées à côté les unes des autres, de manière à en faire contenir environ 2000 dans l'espace d'un pouce, on obtient un magnifique aspect irisé, dont les teintes sont tout à fait indépendantes du métal lui-même et qui est dû à l'effet optique des lignes.

Examinons d'abord maintenant certains faits qui ont lieu lorsqu'on unit des métaux par fusion pour former ce qu'on appelle des alliages; et puis l'influence directe d'une petite quantité de métal qui change la masse d'un autre dans lequel il est caché, modifie sa manière d'être par rapport à la lumière et possède conséquemment une couleur différente de celle qu'il a naturellement. Il se peut aussi que le métal ajouté change la nature chimique de la masse métallique de façon que les effets variés de couleur soient produits par les combinaisons chimiques résultant de certaines solutions *décapantes*. Cette partie du sujet est si vaste que je ne puis vous entretenir que de quelques faits marquants (1).

Commençons par ce qui est relatif à la couleur produite par l'union des métaux. Voici une masse de cuivre et en voici une d'antimoine gris; l'union de ces deux corps par fusion produit un alliage d'un beau violet lorsque les proportions sont telles que le mélange contienne 51 pour 100 de cuivre et 49 pour 100 d'antimoine. Les anciens chimistes connaissaient parfaitement cet alliage, mais il est malheureusement cassant et difficile à travailler, de sorte qu'on peut à peine utiliser sa magnifique couleur dans les arts. On durcit le cuivre en lui ajoutant une petite quantité d'étain, et on le convertit, au point de vue physique et mécanique, en un métal différent. L'addition du

(1) Le professeur Ledebur a donné une liste des ouvrages et mémoires traitant des couleurs des métaux et des alliages, et de la production de la patine colorée, dans son travail *Die Metallverarbeitung*, p. 285, 1882, publié dans la *Technologie* de Bolley.

zinc et d'une certaine quantité de plomb à l'étain et au cuivre confère au métal cuivre la propriété d'acquérir, lorsqu'il est exposé à l'air, diverses nuances d'un brun foncé velouté, qui caractérise le bronze dont l'emploi artistique existe depuis l'antiquité la plus reculée. Mais, de tous les alliages de cuivre, au point de vue de la couleur, les plus intéressants sont ceux que l'on produit avec l'union du cuivre et du zinc, c'est-à-dire du bronze ; leur préparation demande beaucoup de soin dans le choix des matières, et je pourrais emprunter à la fabrication du bronze, exemple sur exemple de l'influence de traces d'impureté comme affectant les propriétés de l'alliage, car j'ai beaucoup de raisons pour parler avec compétence de ce magnifique produit. Je suis fier d'être l'homonyme de l'artisan William Austen, qui exécuta, en 1846, le superbe monument en bronze qui recouvre les restes de Richard Beauchamp, comte de Warwick et en perpétue la grandeur, et je suis heureux de rappeler que la reine Elisabeth accorda la première patente pour la fabrication du bronze en Angleterre à William Humfrey, maître-essayeur des monnaies, mon prédécesseur dans la fonction que j'ai le privilège d'occuper.

Toutefois, j'ai besoin de diriger votre attention sur quelques alliages de cuivre qui vous sont probablement moins familiers que ceux du bronze. Dans cette direction l'art japonais fournit une plus riche source d'information que tout autre. Parmi les séries très variées d'alliages que les Japonais emploient pour le travail artistique des métaux, la suivante peut être considérée comme la plus importante et la plus typique. Le premier alliage est appelé *shaku-do,* il contient, comme le montrent les analyses I et II,

Shaku-do.

I

Cuivre	94.50
Argent	1.55
Or	3.75
Plomb	0,11
Fer et arsenic	Traces.
	99,89

II

Cuivre	95.77
Argent	0.08
Or	4.16
	100.01

jusqu'à plus de 4 pour 100 d'or ajouté à 95 pour 100 environ de cuivre. Il a été employé pour des œuvres considérables. On s'en est servi pour des statues colossales, et l'une, fondue à Nara, au dix-septième siècle, est spécialement remarquable. La quantité d'or est, toutefois, très variable ; des échantillons I que j'ai analysés ne contiennent que 1.5 pour 100 du précieux métal. L'alliage sur lequel je veux ensuite porter votre attention est appelé *schibu-ichi.* Il existe de nombreuses variétés de cet alliage.

Schibu-ichi.

III

Cuivre	67.31
Argent	32.07
Or	Traces.
Fer	0.52
	99.90

IV

Cuivre	51.10
Argent	48.93
Or	0.12
	100.15

mais dans les deux cas, shaku-do et schibu-ichi, le point intéressant est que les métaux précieux sont, en réalité, sacrifiés pour produire des résultats définitifs, l'or et l'argent à l'état pur n'étant employés qu'avec grande parcimonie pour relever l'effet général. Dans le cas du shaku-do, nous voyons que l'or paraît donner au métal la propriété de recevoir une croûte ou patine d'un superbe et riche pourpre, lorsqu'il est traité par certaines solutions à décaper ; tandis que le schibu-ichi possède une teinte particulière gris d'argent qui lui est propre et qui, sous les influences atmosphériques ordinaires, devient très belle et très estimée des artistes japonais. Voilà les principaux alliages ; mais il en est plusieurs autres variétés, de même qu'il existe des combinaisons de shaku-do et de shibu-ichi en diverses proportions, comme par exemple, dans le cas du kiu-shibu-ichi, dont la composition correspond à une partie de shaku-do, riche en or et deux parties de shibu-ichi, riches en argent.

Passons maintenant aux solutions pour décapage. Plusieurs d'entre vous connaissent les mystères du traitement du bronze et du laiton par le décapage, pour produire certaines surfaces définies ; mais les artistes en métaux japonais dépassent de beaucoup leurs frères d'Europe dans l'emploi de ces solutions.

Le *South Kensington Museum* contient une série très remarquable de 57 plaques oblongues, quelques-unes planes et d'autres richement ornées, qui sont des spécimens spécialement préparés des divers métaux et alliages employés par les Japonais. Le *Geological Museum* dans Jermyn-Street, possède une série moindre, mais très instructive de 24 plaques, offertes par un éminent métallurgiste, feu M. Hochstätter-Godfrey. D'après les descriptions qui accompagnent ces plaques et les informations que j'ai obtenues de certains artisans japonais, actuellement à Londres, il paraîtrait que l'on emploie en général trois dissolutions. Elles sont respectivement faites dans les proportions suivantes et appliquées bouillantes :

	I	II	III
Vert-de-gris	28.378 gr.	5.636 gr.	14.253 gr.
Sulfate de cuivre	18.918 gr.	28.313 gr.	34.986 gr.
Nitre	—	5.636 gr.	—
Sel commun	—	9.459 gr.	—
Soufre	—	15.096 gr.	—
Eau	4.54 litres.	—	4.54 litres.
Vinaigre	—	4.54 litres.	17.745 cent. cubes.

La dissolution la plus employée est le nº I. Lorsqu'on soumet le cuivre pur à la solution bouillante nº III, il tourne au rouge brunâtre, et le shaku-do, qui, vous vous le rappelez, contient un peu d'or, devient pourpre. Et maintenant vous pouvez apprécier comment de petites quantités d'impureté métallique peuvent affecter la couleur résultant de l'action du décapage. Le cuivre qui contient une petite quantité d'antimoine donne une nuance très différente de celle qui résulte du décapage du cuivre pur. Mais le cuivre du Japon est souvent le produit de la fusion de minerais complexes et les méthodes d'épuration n'y sont pas aussi parfaitement pratiquées que dans l'Ouest. Il résulte de nos renseignements que le soi-disant *antimoine* des orfèvres du Japon, qui se trouve dans la variété du cuivre appelé *kuromi*, est réellement un mélange complexe, contenant de l'étain, du cobalt et plusieurs autres métaux ; de sorte que l'ouvrier en métaux dispose d'une série infinie de matières pour produire une nuance particulière quelconque, et qu'il les emploie avec beaucoup de jugement quoiqu'il

ignore les raisons scientifiques pour lesquelles il adopte tel ou tel échantillon. Il est strictement exact de dire que chaque nuance particulière de couleur est le résultat de quantités minimes d'impureté métallique et les spécimens et diagrammes que je mets sous vos yeux montrent clairement que les Japonais font de véritables peintures dans les métaux colorés et dans les alliages.

(Le professeur fait projeter sur un écran des images colorées représentant des objets en métal, ornements dus à l'art japonais, et aussi un trophée de grandes plaques de cuivre, brillamment colorées par les dissolutions à décaper qui ont été décrites.)

Il est une autre matière artistique sur laquelle je voudrais appeler l'attention particulière des fabricants, car elle a des applications à l'infini. On l'appelle au Japon *mokumé*, ce qui signifie *grain de bois*. Elle est maintenant très rare, même au Japon et les meilleurs spécimens paraissent en avoir été produits anciennement dans le Nagoya, par les partisans du Daimio d'Owari. Je n'en ai vu que six exemples, et je ne possède qu'un seul spécimen du travail indigène ; mais j'ai préparé pour vous quelques modèles dans des feuilles soudées d'or, d'argent, de shibu-ichi, de shaku-do et de kuromi.

Voici la méthode de fabrication : on prend des feuilles minces de presque tous les alliages que j'ai mentionnés, et on les soude (1) ensemble, couche sur couche, en ayant soin que les métaux qui présentent des couleurs différentes se trouvent ensemble. Puis on perce des trous coniques de diverses profondeurs où l'on entaille des tranches en forme de V et l'on martèle la masse jusqu'à ce que les trous disparaissent ; ceux-ci sont alors remplacés par des cercles et les tranches par des lignes entourées de bandes. Un artiste japonais m'a appris à produire des effets semblables en prenant les couches soudées de l'alliage et en faisant, au moyen d'outils mousses, des dépressions dans le dos de la masse, de manière à produire des proéminences sur le devant. On lime à fond ces proéminences jusqu'à ce que la surface soit redevenue plane, alors les bandes des alliages paraîtront à la surface en sections compliquées et l'on aura de cette façon un effet très remarquable, surtout lorsque les couleurs des alliages seront développées par des décapages convenables. On peut produire ainsi toute espèce de dessin. En principe, la méthode est la même que celle qui produit la damasquinure d'une lame d'épée ou d'un canon de fusil, et elle dépend du fait que les métaux, sous de certaines conditions, se comportent comme des solides visqueux et *coulent* véritablement comme la poix ou le miel, et il faut ajouter que, dans le cas du mokumé, l'artiste dispose d'une vaste gamme de teintes fournies par les métaux.

Depuis cette leçon j'ai réussi à préparer laborieusement quelques échantillons de mokumé, et les mérites artistiques de la matière ont été reconnus par M. Alfred Gibert, qui l'emploie dans le curieux travail des métaux, *le répoussé*, qu'il est seul à produire.

Partout dans le travail artistique des métaux au Japon, règne le principe unique d'extrême simplicité et d'absolue fidélité à la nature. Les métaux brillants, l'or et l'argent, sont employés avec une grande parcimonie, et seulement pour enrichir et relever l'effet général ; ces précieux métaux ne sont jamais appliqués à tort, et ils ne le sont que lorsque leur présence peut concourir efficacement dans l'ensemble du dessin. D'après un proverbe japonais, *celui qui travaille de l'or met sa tête au creuset*, ce qui veut dire, je suppose, que ce métal, si précieux au point de vue artistique, demande pour être appliqué avec succès les plus grands efforts de l'ouvrier ; que l'or ne doit pas être employé en formes massives tel qu'il résulte de la fonte ou du moulage, mais qu'il doit être travaillé avec délicatesse, et étendu sur l'objet ou incrusté avec le marteau.

---

(1) La soudure suivante est celle qui a le mieux réussi :

Argent	55.5
Zinc	26.0
Cuivre	18.5
	100.00

Sachez qu'à Birmingham, lorsqu'on a exécuté une très belle pièce en argent, on rend souvent grise sa surface par des moyens chimiques, *on l'oxyde*, comme on dit, et cette subordination de l'éclat de l'argent a un effet artistique a été parfaitement comprise par les renommés fabricants américains, MM. Ziffany, de New-York, qui ont tant fait pour saisir l'esprit du travail artistique des métaux au Japon. Tout ce que je demande aux artistes c'est d'aller encore plus loin — de couvrir leurs bases métalliques de ces oxydes brillamment colorés et d'ajouter ainsi à la durée de leurs œuvres d'art, en produisant des surfaces qui puissent résister aux influences atmosphériques défavorables de nos cités.

Les artistes en métaux d'Orient mélangent souvent les métaux et alliages de différentes couleurs en coulant ensemble à une température voisine de celle du point de solidification du métal et alliage le moins fusible de ceux qu'on associe. De cette façon, en versant l'alliage cuivre-argent gris comparativement fusible sur le cuivre fondu qui est juste au point de *solidification*, les métaux s'unissent mais ne se mêlent pas complètement et l'on produit un alliage marbré. Les Japonais emploient les alliages de ce genre dans presque toutes les pièces artistiques de métal.

L'art du moulage complexe est pratiqué dans l'Inde depuis mille ans et plus, presque exclusivement dans la présidence de Madras, comme je l'ai appris de M. C. Purdon Clarke, à qui je suis redevable de l'image de Hanuman, le moine parent du dieu Rama. Cette pièce a été analysée dans mon laboratoire de l'École des mines, par M. Arthur Wingham. La face, les jambes et les bras sont en cuivre riche, bronzé, tandis que le vêtement est en bronze jaune ; les métaux sont si bien unis qu'on ne peut découvrir aucun signe de pièces jointes ou ajoutées. Une section pratiquée verticalement à travers la figure a révélé le fait que le bronze avait été moulé sur un noyau solide de cuivre grossièrement façonné, qui est moins fusible que le bronze. On aurait pu couper facilement ce revêtement de bronze, et finir ainsi par ne laisser que le vêtement, et les délicats anneaux des pieds et bracelets sur les membres en cuivre. On se servait probablement, dans la production de ces moulages, de la méthode *à cire perdue*.

Jusqu'ici nous n'avons considéré l'union des métaux que par fusion, mais le feu n'est pas le seul agent qu'on puisse employer dans ce but. On peut déposer deux ou trois métaux côte à côte par le moyen de la pile électrique. Birmingham a été, comme vous le savez, l'ancien foyer de l'électro-métallurgie, industrie au développement de laquelle a si grandement contribué l'usine renommée d'Elkington. Je n'ai pas de chiffres statistiques, sur la quantité des métaux précieux employés pour le dépôt électrique annuellement effectué à Birmingham, mais on sait qu'une seule maison, à Paris, appartenant à M. Christofle, dépose par an six tonnes d'argent et on a calculé que la couche de ce métal déposée d'épaisseur moyenne sur divers objets couvrirait une surface de plus de 56 hectares. Je n'insisterai pas sur le dépôt de l'or et de l'argent avec leurs couleurs normales, je vous rappellerai seulement qu'on peut déposer par électrolyse du cuivre et du zinc de manière à former du bronze et qu'on peut obtenir tous les superbes bronzes et alliages du Japon par l'action galvanique. De plus, on peut déposer par de convenables mélanges d'or, d'argent et de cuivre, de l'or rouge, de l'or coloré en rose ou en vert, de sorte que l'électro-métallurgiste a toujours à sa disposition la palette variée de l'artiste décoratif.

Je terminerai par quelques courtes considérations. On sait depuis longtemps que des pellicules minces de certains métaux et de certains oxydes métalliques agissent sur la lumière de la même façon que les pellicules d'autres substances translucides, et le docteur A. Kundt, a récemment publié un mémoire très intéressant auquel je vais avoir recours. Il a préparé avec grand soin et avec beaucoup de difficulté de minces prismes transparents métalliques, à l'aide desquels il a déterminé l'indice moyen de réfraction pour sept métaux, et pour six la direction et la valeur approximative de la dispersion. Le docteur Kundt a été conduit à conclure que « la vitesse de la lumière dans les métaux est tout à fait en rapport avec leur pouvoir de conductibilité de l'électricité et de la chaleur ; car, relativement à la vitesse de la lumière, les métaux se classent

dans le même ordre que pour leur conductibilité de l'électricité et de la chaleur ». La généralisation importante est que les alliages conduisent l'électricité et la chaleur de même que je l'avais dit dans ma première leçon.

Voici des pellicules d'oxyde de plomb que Nobili, Becquerel et Gassiot nous ont appris à déposer il y a quelques années, et dont on s'est servi depuis pour décorer les objets métalliques d'art.

J'ai encore le temps de vous signaler l'intérêt et l'importance des pellicules d'oxyde coloré de fer dans la trempe de l'acier, car on sait très bien, que les teintes qui passent de la couleur paille au bleu sur la surface de l'acier trempé lorsqu'on le chauffe à l'air, fournissent de précieuses indications sur le degré de trempage qu'a atteint le métal, et l'industrie qui en donne le meilleur exemple est celle de la fabrication des plumes d'acier. Je n'insiste pas et passe à un autre exemple de la formation de pellicules colorées sur les métaux.

Voici une cuiller ordinaire de plombier remplie de plomb, qui sera bien vite fondu lorsqu'on le mettra sur cette flamme. L'air joue librement à la surface du plomb fondu et, lorsqu'on aura atteint une certaine température, de magnifiques pellicules se formeront à la surface du métal. Si le plomb contient une très petite quantité de cadmium ou d'antimoine, l'effet sera considérablement augmenté. En laissant tomber la lumière d'une lampe électrique sur le bain de plomb, il sera facile de projeter l'image de la surface métallique sur un écran et de voir combien sont belles ces pellicules et avec quelle rapidité elles se succèdent lorsqu'on écume le métal. Quelle est donc la signification spéciale de cette expérience? Elle représente très élégamment le seul phénomène qui reste comme un point dominant dans toute l'histoire de la chimie; car la formation d'une écume colorée sur le plomb lorsqu'il est chauffé à l'air a été évoquée, plus que tout autre fait, en faveur des diverses opinions, depuis le temps de Geber, au septième siècle, jusqu'à celui de Lavoisier, au dix-huitième. Ce fut l'accroissement de poids du plomb lorsqu'il est chauffé à l'air qui étonna si profondément les anciens chimistes, et, finalement, la formation d'un oxyde coloré par le chauffage du plomb à l'air fut le pas important qui conduisit Priestley à la découverte de l'oxygène.

J'ai essayé de vous exposer les faits les plus importants qui découlent des recherches modernes sur les alliages; mais il ne m'a pas été possible, à cause de la brièveté du temps consacré à ces leçons, de vous parler des méthodes d'investigations thermochimiques, fructueuses et pleines de promesses, qui ont permis de faire une distinction entre les vraies combinaisons des métaux entre eux et les simples mélanges ou solutions de métaux. Ce qui suit est un aperçu des principes qui ont guidé les expérimentateurs. Lorsqu'un composé chimique est formé, la chaleur se dégage et la force effective est perdue. Si, d'un autre côté, un métal en dissout simplement un autre, la dissolution sera accompagnée d'une absorption de chaleur, et, lorsque le produit sera attaqué par un réactif convenable, il devra rendre pratiquement la même quantité de chaleur, mais certainement pas moins que celle qu'émettraient individuellement les métaux existant dans l'association. Opérant sur la même base, Berthelot dont la méthode calorimétrique est bien connue, a examiné des amalgames de sodium et de potassium avec du mercure. Troost et Hautefeuille attaquant le fer carbonisé avec du chlorure de mercure et mesurant la chaleur dégagée, ont montré que le carbone dans la fonte et l'acier était probablement dissous et non combiné, ce qui est un résultat d'une grande importance. Récemment M. Joannis a été conduit, en décomposant des alliages de potassium et de sodium par l'eau dans un calorimètre, à la conclusion que l'alliage NaK^2 est le seul de la série potassium-sodium qui soit véritablement un composé.

La loi de Dulong et Petit a été un guide précieux pour l'examen de la constitution des alliages et il a été reconnu, en outre, depuis longtemps, que la chaleur spécifique des alliages approche des chaleurs moyennes des métaux qui les constituent. Récemment, M. Pionchon a montré que les chaleurs spécifiques des alliages de platine contenant 10 pour 100 d'iridium, et ceux du métal contenant 12 pour 100 de palladium,

justifient l'opinion que les métaux sont simplement mélangés. D'un autre côté, Pionchon et Le Chatelier ont, indépendamment et par des méthodes différentes, prouvé que le fer, à une température d'environ 700 degrés centigrades, passe à l'état allotropique, et Osmond a démontré ensuite que, dans le fer carbonisé, un changement a lieu dans le rapport du carbone et du fer pendant son refroidissement après une température élevée. On a donc ainsi la preuve très claire du changement moléculaire dans les métaux et il est à espérer qu'on pourra, en adoptant ces méthodes, trouver plusieurs cas du passage des métaux alliés à des états allotropiques.

J'ai eu pour objet, dans cette suite de leçons, de diriger votre attention sur les idées modernes concernant la constitution des alliages. J'ai, par conséquent, à peine touché à leurs applications industrielles, et complètement mis de côté la considération de leurs propriétés mécaniques, qui les rendent si utiles dans la construction des édifices et des machines. Vous avez compris, j'en suis convaincu, que les alliages ont maintenant une importance scientifique parfaitement reconnue, et qu'ils méritent à juste titre l'étude la plus attentive. *(Journal of the Society of Arts.)*

NOTICES DIVERSES

L'arsenic dans la maison.

Par Stokes.

(*Chemical News*, 19 octobre 1888.)

Depuis quelques mois, j'ai examiné pour une grande fabrique de fournitures domestiques et en même temps pour de nombreuses personnes privées, une assez grande quantité d'échantillons des imitations de mousseline indienne et de cretonnes, alors à la mode. Plus de 100 échantillons ont été examinés, et 23 pour 100 ont été trouvés contenir de l'arsenic en quantités appréciables.

J'ai employé l'appareil de Marsh pour toutes les déterminations qualitatives, et j'ai considéré comme arsenicaux seulement ceux des échantillons qui ont donné des indications d'arsenic dans l'espace de cinq minutes.

Une partie des échantillons a été examinée quantitativement. La plus forte proportion trouvée d'arsenic blanc a été 2 et 1/10 grains par yard carré.

Les couleurs dans lesquelles se trouvait principalement de l'arsenic étaient celles des terres cuites rouges et brun-verdâtres.

Comme il était un peu douteux que ces matériaux fussent capables de dégager des vapeurs arsenicales, je fis les expériences suivantes :

Plusieurs morceaux des mousselines et cretonnes arsenicales, mesurant ensemble 300 pouces carrés, ont été placés dans un tube de verre long de trois pieds et demi et de trois quarts de pouce de diamètre; puis on a fait passer un courant d'air au travers du tube pendant six heures. L'air passait au travers des plis des étoffes, puis au travers d'un plus petit tube entretenu au rouge, et finalement il barbotait dans une petite quantité de solution d'argent. Au bout des six heures, il n'y eut pas la moindre indication d'un dégagement d'arsenic.

Le tube fut alors porté à une température d'environ 100 degrés F (chaleur du sang) pendant six heures de plus, en même temps que l'air passait au travers du tube; aucun dégagement d'arsenic ne se produisit encore.

D'après cela, semble-t-il, dans les circonstances ordinaires, l'arsenic ne peut se dégager des objets de cette fabrication; cependant, à deux reprises, des échantillons de ces matériaux m'avaient été apportés par des médecins, parce que ces messieurs avaient observé des symptômes précis d'empoisonnement arsenical chez les personnes qui en faisaient usage. Dans un cas, quelque six à huit jeunes ouvrières employées à travailler

plusieurs de ces étoffes furent toutes indisposées avec les mêmes symptômes d'empoisonnement arsenical.

Naturellement en pareil cas, le tissu pressé sous des fers chauds est élevé bien au-dessus de la température du sang, et de menues parcelles en sont détachées et flottent dans l'atmosphère de l'atelier. Que l'arsenic soit tenu très faiblement par l'étoffe, on le voit à l'évidence en secouant un morceau d'étoffe dans de l'eau : une partie de l'arsenic se délaye immédiatement dans l'eau.

Il semblerait au premier abord que cela peut provenir de l'emploi de l'arsenic comme préservatif de la colle ou empois mis en usage pour « donner du raide » ; mais les mousselines, on le sait, n'ont pas de raideur.

Dans le désir de savoir si d'autres matériaux sont imprégnés de colorants arsenicaux, j'ai fait l'examen de trente autres articles d'un usage domestique, entre autres des peluches, velours, tapis, paillassons, étoffes à doublures, soies, bures et franges.

Dans un seul et unique échantillon, un petit paillasson en lin de couleur verte, il existait de l'arsenic facile à reconnaître. Ce paillasson, du poids de neuf onces, contenait 21 grains d'arsenic blanc.

J'ai trouvé mon enfant en train de jouer, dernièrement, avec une petite boîte garde-cartes, vernie et de couleur verte; cette boîte avait primitivement contenu du chocolat et elle provenait d'une des boîtes à fourniture automatique; suivant l'habitude des enfants, le mien était par hasard occupé à sucer le cartonnage. En veine de curiosité, j'en fis l'examen et je trouvai le papier de couverture, mesurant 5 pouces sur 1 pouce 3/4, contenant 1/10 de grain d'arsenic blanc.

Dans tous ces échantillons, la quantité d'arsenic reconnue est petite; elle peut rester dans des conditions ordinaires tout à fait inoffensive; mais dans tous les cas aussi sa présence est parfaitement inutile; on peut également bien faire usage d'autres matières colorantes dans lesquelles il ne peut exister aucun ingrédient dangereux.

De tous les papiers de tenture dont j'ai pu faire l'étude, 10 pour 100 ont été trouvés contenant de l'arsenic. C'est une proportion élevée; mais, il faut le dire, les échantillons suspects m'ont été seuls adressés pour en faire l'analyse. J'ai trouvé une de mes chambres ainsi recouverte (1).

En mettant de côté les articles dans lesquels sa présence a été purement accidentelle, nous avons, dans ces dernières années, trouvé l'arsenic dans plusieurs échantillons de mousselines, cretonnes, papiers de tenture, cartes à jouer, vernis de casserolles émaillées, papiers à boîtes de fantaisie et certaines fourrures. Ces dernières sont ordinairement celles dont la préparation est faite par les amateurs.

De la sorte, nous pouvons nous imaginer un enfant placé, par un malheureux concours de circonstances, dans une chambre couverte d'un papier arsenical, ayant sa robe taillée dans une mousseline ou une cretonne, nourri d'aliments préparés dans une casserole vernie, couvert lui-même avec de la bure, et jouant avec quelque boîte de fantaisie pleine de bonbons ou de joujoux, tous objets contenant une proportion d'arsenic faible, mais absolument sans utilité.

Sans avoir le désir d'être un alarmiste, ni d'aucune manière un gêneur du commerce, il faut en toute liberté reconnaître que des causes de malaise se produisent partout où l'usage de ces articles est toléré, même quand il est très rare. Personne, au moins, dûment informé de leur complète inutilité et de la facilité avec laquelle chaque année l'arsenic trouve sa voie dans les nouveaux quartiers, ne refusera d'admettre la convenance de mettre un terme à ses progrès. Ceci ne peut aucunement se faire sans une loi prohibitive, comme dans plusieurs autres pays, et interdisant l'emploi de l'arsenic pour la préparation des couleurs. Ni le vendeur ultime, ni l'acheteur ne peuvent se protéger

---

(1) Ceux mêmes qui évitent le papier peint ne sont pas tout à fait hors de danger. Il y a deux ou trois ans, une dame a eu ses appartements peints et assurés par une Compagnie de décoration sanitaire comme ne contenant ni plomb ni arsenic. On en garantissait le bon emploi. Cette dame m'apporta des morceaux de la tenture; la couleur contenait à la fois du plomb et de l'arsenic.

eux-mêmes réellement; la peine et la dépense seraient trop grandes. Mais en rendant le manufacturier responsable, le mal pourrait être enrayé.

Même sujet.

A l'Éditeur des Chemical News (26 octobre 1888).

« Monsieur,

« L'article présenté par M. W. Stokes sous ce titre dans le numéro précédent, page 189, est très intéressant, surtout en raison de l'avertissement qu'il donne du retour des couleurs vénéneuses à un emploi courant dans une voie où cet emploi n'est absolument pas nécessaire.

« En 1860 ou 1861, le professeur W. Hoffmann attira l'attention sur ce fait que les couleurs arsenicales étaient largement employées pour colorer les tissus verts dont on faisait usage à cette époque sur une grande échelle pour les toilettes de bal. L'épouvante fut si sérieuse que j'ai eu fréquemment à examiner vingt-cinq tissus par semaine en vue de l'arsenic. Le vert de Schweinfurth a été trouvé le colorant ordinaire en pareil cas.

« Les papiers de tenture verts sont tombés dans la mauvaise réputation acquise par les tissus colorés en vert.

« D'ailleurs, lorsqu'on se rend compte de la manière dont ces colorants étaient appliqués aux tarlatanes employées pour la confection des toilettes de bal, on ne peut guère être surpris du résultat destiné à se produire. En dernier lieu, ces colorants donnent naissance à une teinture verte produite par superposition d'un jaune à une teinte d'indigo sur le tissu.

« Dans l'essai de ces tissus au moyen de l'appareil de Marsh, on rencontre une difficulté sérieuse causée par la mousse, dont la production est constante. En cette occurrence, on a préparé l'essai de Reinsch, au moyen d'un fil fin de cuivre ordinaire tel qu'on l'emploie pour les expériences d'électricité.

« La plupart des personnes, dont le séjour dans une chambre tendue de papiers verts a duré un peu de temps, se plaignent de douleurs de tête. Il y a quelques années, un de mes amis me donna un peu de poussière cueillie dans une bibliothèque attenante à son atelier tendu de papier vert velouté. On pouvait trouver sans peine l'arsenic dans cette poussière formée bien évidemment par le papier.

« Plusieurs colorants verts, dont la composition n'est pas arsenicale, sont imprégnés d'arsenic, par suite d'une impureté accidentelle, et pour ce cas, j'en ai bien peur, on trouverait certaines difficultés pour établir la législation.

« J'ai eu l'occasion de me servir d'un fil de cuivre, dont la conductibilité ne dépassait pas 30 pour 100 de celle d'un fil de cuivre pur, on soupçonna la présence de l'arsenic; et, en effet, on trouva dans le fil une proportion d'environ 5 pour 100 d'arsenic métallique. Il suffit de rappeler que le vert de Brunswick dérive de la même source pour faire toucher du doigt la difficulté. Le zinc et l'antimoine en contiennent souvent plus que le cuivre.

« Quel doit être le sort des feux d'artifice contenant de l'arsenic ou du mercure? Beaucoup d'émaux sont riches en arsenic.

« L'usage des produits vénéneux ne saurait être trop fortement blâmé, d'ailleurs, surtout pour les objets tels que ceux dont M. Stokes a fait mention. La publicité est la meilleure arme contre l'emploi tout à fait inutile des matières ou procédés chimiques dangereux. Tout commerçant ou manufacturier a plus d'égard au soulèvement de l'indignation populaire qu'à un acte du Parlement.

« Je suis, etc. »

Existence d'un alcali volatil dans le poivre.

Par W. Johnstone.

(*Chemical News*, 16 novembre 1888.)

Le but de cette courte note est d'annoncer l'existence ou la découverte d'un alcali volatil et possédant des propriétés fortement alcalines dans le poivre. L'analyse de son sel de platine a donné les résultats suivants :

		Calcul.	Trouvé.
C	120	20.60	20.02
H	24	4.15	4.32
Az	28	4.80	5.01
Pl	197.4	33.89	33.93
Cl	213	36.56	36.62
$(C^5H^{11}Az.HCl)^2PlCl^4$	582.4	100.00	99.90

Ces résultats sont si parfaitement d'accord avec la formule de la pipéridine, que je me crois autorisé à annoncer l'existence de la pipéridine dans le poivre.

J'ai fait plusieurs évaluations de cet alcali volatil dans des poivres différents, et j'ai trouvé dans neuf échantillons de poivre noir une moyenne de 0.56 pour 100, avec un minimum de 0.39 pour 100 et un maximum de 0.77 pour 100, calculés en pipéridine.

Le poivre long contient 0.34 pour 100 et le poivre de rebut, composé principalement de débris du vannage, 0.74 pour 100.

Trois échantillons de poivre blanc ont donné respectivement

0.34 pour 100.
0.21 —
0.42 —

et ont montré l'existence de l'alcali dans les cosses, d'où il résulte naturellement la plus grande odeur piquante du poivre noir comparé au poivre blanc.

Les mêmes échantillons de poivre noir ont été examinés pour la pipérine et la proportion trouvée, donnant un maximum de 13.03 pour 100, un minimum de 5,21 et une moyenne de 8.25.

Sur l'ébullition avec coups (soubresauts).

Par Ch. Tombinson.

(*Chemical News*, 16 novembre 1888.)

Dans les *Chemical News* (tome LVII, page 244) a paru la première note de moi sur le sujet indiqué : elle se reportait à la recommandation d'un chimiste allemand de faire usage de la poussière de pierre ponce comme préservatrice contre les soubresauts. Dans le dernier numéro du *Journal of the chemical society*, se trouve un résumé du mémoire d'un chimiste russe où est recommandé, pour le même objet, l'emploi de quelques tubes de verre capillaires très effilés de 3 à 10 millimètres de longueur et scellés aux deux bouts. La personne auteur de l'abrégé du mémoire trouve le conseil « sans valeur, spécialement pour la distillation des acides concentrés ».

En janvier 1869, j'ai lu devant la Société royale un mémoire « sur l'action des noyaux solides pour dégager la vapeur des liquides en ébullition. » Dans ce mémoire, le sujet de l'ébullition à soubresauts est discuté complètement, les divers remèdes proposés sont examinés au point de vue pratique, soit pour leur succès, soit pour leur insuccès. On a insisté sur la valeur des corps poreux, dont on a fait l'évaluation d'après la proportion croissante du liquide distillé dans l'ébullition de liquides variés.

La valeur pratique de ces noyaux a été plus amplement illustrée dans un mémoire lu

devant la Société des arts, le 7 avril 1869, et imprimé, avec la discussion dont la lecture a été suivie, dans le journal de cette Société.

On a fait de nombreuses expériences pour établir les points les plus saillants.

Le sujet a été porté encore devant la Société pharmaceutique, le 18 mai de la même année, puis rapporté dans son entier par les *Chemical news*.

Au sujet de l'emploi des tubes capillaires, je citerai le passage suivant de mon mémoire dans le *Journal of the Society of arts :*

« J'ai déjà dit que ces noyaux poreux agissent par la force de la capillarité, et cette « force à elle seule est d'une puissance assez grande pour pouvoir être appliquée dans « des voies diverses. Même un petit faisceau de tubes capillaires, empaquetés comme un « fagot par un lien en leur demi-longueur, est un noyau très actif pour faire dégager la « vapeur. Un paquet de ce genre, pesant seulement dix grains, introduit dans une « cornue où l'on distillait de l'esprit méthylé, suffit pour élever la proportion du liquide « distillé dans le rapport de 100 à 110. »

Le chimiste russe trouve le charbon capable d'agir pendant peu de temps pour empêcher les soubresauts. Ceci peut être vrai pour le charbon de bois ordinaire, mais ne l'est plus pour le charbon de bois bien préparé, ni surtout pour le charbon de la coquille de noix de coco; celui-ci reste actif pendant des heures ou même des jours; il rend l'ébullition facile et augmente la proportion du liquide distillé.

Par exemple : l'esprit méthylé bouillant à 171° F, distillé dans une cornue de verre, a donné 244 grains en cinq minutes; mais, après l'addition de trois ou quatre fragments de charbon de bois et de charbon de noix de coco pesant ensemble 20 grains, la partie distillée en cinq minutes atteignait le poids de 325 grains — l'excès donne comme 100 : 133.2.

Quelques propriétés curieuses des métaux et des alliages (1).

Par le professeur W. Chandler Austen (2).

(*Chemical News*, 16 novembre 1888.)

La conférence a été consacrée tout entière à des expériences démonstratives des changements produits dans les métaux soit par de légères variations dans le traitement mis en œuvre pour les préparer, soit en les rendant impurs au moyen d'une addition de petites quantités de métaux ou de métalloïdes.

Le professeur Chandler Austen a fait observer en commençant le soin des premiers métallurgistes de rechercher, pendant des siècles, l'action de quantités de matière excessivement faibles sur des masses de métal, et il a dit que, tout étrange que cela puisse paraître, la promulgation en 1803 de la théorie atomique de Dalton avait jeté un flot de lumière sur les phénomènes chimiques, mais en plongeant dans l'ombre ceux de Bergmann obtenus dans l'étude des « traces » de substance sur les masses; l'autorité de Berthollet n'a pas suffi plus tard pour les tirer de l'abandon.

Dans cette année pleine d'événements scientifiques, 1803, le dernier a publié son essai de statistique chimique dans lequel il a établi, comme proposition fondamentale, « la nécessité de considérer la masse de chacun des corps pour comparer leur action l'un sur l'autre, cette action reposant sur leurs affinités et leurs proportions mutuelles ».

Ses vues furent contestées avec un plein succès par Proust; mais, comme le dit Lothaire Meyer, l'influence du rejet des vues de Berthollet a été remarquable.

« Tous les phénomènes dont la cause ne peut être attribuée aux proportions atomiques déterminées ont été mis de côté comme non réellement chimiques et ont été abandonnés. Les chimistes ont détruit de la sorte le pont établi par Berthollet avec l'espoir d'unir les deux sciences sœurs, la physique et la chimie. »

---

(1) Voir le premier article sur les *Alliages*.

(2) Extrait d'une conférence faite devant l'Institution royale de la Grande-Bretagne le 11 mai 1888.

Par bonheur, toutefois, il existait en ce pays un chimiste qui avait poursuivi la route tracée pour les études par les premiers métallurgistes; car, en 1803, l'année même où furent publiés en même temps l'essai de Berthollet et la théorie atomique de Dalton, Charles Hatchett (1) donna communication à la Société royale des résultats d'une recherche dont il s'était occupé conjointement avec Cavendish dans le but de s'assurer « des effets chimiques produits sur l'or par différentes substances métalliques employées « comme alliages en proportions connues et souvent très petites ».

Une allusion fut faite dès lors à la preuve du passage des métaux à l'état allotropique, et il fut montré que, malgré l'importance reconnue largement en chimie organique aux états isomériques et allotropiques, on en avait tenu trop peu de compte dans le cas des métaux.

Plus tard, on accorda au travail de Joule et Lyon Playfair une attention spéciale; ils avaient montré, en 1846, que les métaux dans leurs états allotropiques offraient des volumes atomiques différents.

Le conférencier s'est livré ensuite à l'examen du travail de Matthiessen, qui en 1860 avait été conduit à la pensée d'envisager les métaux dans certains cas, comme celui des alliages, passant à des états allotropiques, généralisation probablement la plus importante de toutes celles faites jusque-là relativement à la constitution moléculaire des alliages.

A ce moment, le conférencier fit voir à ses auditeurs des exemples d'allotropie dans les métaux purs tels que celui du plomb, de Bolby, si facile à oxyder dans l'air, — le cuivre de Schulzenberger, — l'étain de Fritsche, capable de se réduire en poussière pendant un hiver excessivement froid, — l'antimoine de Gore, — le palladium de Graham et enfin le nickel allotropique.

Ensuite, il démontra la possibilité d'obtenir les métaux dans des états chimiquement actifs sous les conditions suivantes :

Joule a prouvé que le fer extrait de son amalgame par la distillation du mercure et métallique prend feu dès son exposition à l'air.

Moissan a montré (2) la production des mêmes effets dans le cas du chrome et du manganèse, du nickel et du cobalt extraits de leurs amalgames par distillation du mercure.

On a de même la preuve de l'allotropie dans les métaux extraits de leurs alliages solides aussi bien que de leurs amalgames liquides. Certains alliages peuvent être envisagés comme des dissolutions solidifiées; car, en les traitant par un dissolvant convenable, ordinairement un acide, il arrive souvent de dissoudre un des métaux constituants et de laisser l'autre non dissous.

Alors le conférencier a présenté un nouvel alliage de potassium et d'or, contenant environ 10 pour 100 du métal précieux. Si l'on fait tomber sur l'eau un fragment de cet alliage, le potassium prend feu, décompose l'eau, et l'or se dépose sous forme d'une poussière noire. Il existe une variété de cet or noir ou brun foncé, constituant ce semble un état, une modification allotropique de l'or; car il se combine avec l'eau pour former un hydrate aurique. Chauffé jusqu'au rouge sombre, cet or de couleur foncée prend aisément la couleur ordinaire du métal.

Les Japonais font usage de cet or extrait des alliages d'or et de cuivre d'une manière remarquable; car ils produisent, à l'aide de certaines dissolutions vinaigrées, une belle patine sur le cuivre contenant seulement 2 pour 100 d'or, et cependant une simple trace de ce dernier métal suffit pour altérer la teinte de la patine.

Au sujet des vues théoriques sur le changement moléculaire des métaux, on a donné avec un soin spécial une description du travail du professeur W. Spring de Liège, où sont fournies de nombreuses preuves à l'appui de la conception de la polymérisation des métaux, comme réarrangement de leurs atomes en molécules, d'une production assez facile dans les alliages de plomb et d'étain.

---

(1) *Phil. Transact.*, tome 13, p. 43.
(2) *Comptes rendus*, 88, 180.

Quant aux vues relatives au passage des métaux dans des états allotropiques, sous de légères influences extérieures, le conférencier a rappelé l'expérience de Dedray (1) sur un alliage dans lequel une simple élévation de température amène le changement allotropique des métaux constituants. Cet alliage est préparé de la manière suivante : quatre-vingt-quinze parties de zinc sont alliées par la fusion avec 5 parties de rhodium, et l'alliage est traité par l'acide hydrochlorique; cet acide dissout la majeure partie du zinc et laisse un alliage riche en rhodium d'environ 80 pour 100.

Lorsqu'on chauffe cet alliage dans le vide à une température d'environ 400°, une faible explosion se produit, mais sans dégagement de gaz, après quoi l'alliage est insoluble dans l'eau régale où il se dissolvait facilement avant l'élévation de température, cause de ce remarquable changement d'état.

Nous sommes ainsi assurés (l'expérience faite devant l'auditoire en a donné la preuve) d'un autre cas d'isomérie non douteux dans les alliages, la modification soluble, instable de l'alliage étant capable de passer à l'état insoluble par une élévation de la température comparativement légère.

L'importance industrielle du passage des métaux et des alliages en des états allotropiques et la possibilité de changer les propriétés mécaniques des métaux par des influences légères en apparence, a été pleinement étudiée. La conférence du professeur Austen a été terminée par une description détaillée d'expériences particulières publiées depuis dans les *Philosophical transactions* de la Société royale et dont les résultats ont prouvé l'effet extraordinaire produit par de très petites proportions d'impuretés métalliques sur la ténacité et la ductilité de l'or. Toutes faibles que soient les proportions de ces impuretés, leur influence est rigoureusement contrôlée par la loi périodique de Newlands et de Mendéléeff, l'action délétère d'une impureté métallique étant en relation directe avec son volume atomique.

Le conférencier a fait l'invitation aux auditeurs de se souvenir que la connaissance des faits du genre de ceux dont il a parlé, nous est procurée depuis un très petit nombre d'années parce que l'influence produite sur les métaux par l'addition d'une petite proportion de matière a eu des effets remarquables sur le développement de la chimie, surtout par l'appui donné aux croyances des anciens chimistes en la possibilité d'anoblir un métal vil au point de le transformer en or; ce fut l'objet auquel ils consacrèrent leur vie et leur santé par un travail pénible et incessant.

Nous recueillons les fruits de leurs travaux : leurs prières ont été récompensées dans une voie où ils avaient fait peu de progrès, car d'un point de vue industriel, sinon du point de vue scientifique, les métaux sont « transmutés » par des traces d'impureté.

Nous approchons vraisemblablement de l'heure où nous aurons l'explication des causes en ce moment à l'étude, mais il reste ce fait : le fer peut être transformé d'un métal malléable susceptible d'être façonné pour l'ornementation en lignes des plus délicates, même à la fonte, en une matière de la plus grande dureté, matière à laquelle on peut, dans le présent, au moins, confier la défense du pays, par la raison, au moins apparente, que les plaques des cuirasses et les projectiles doivent leurs propriétés respectives au fait de la petitesse des volumes atomiques du carbone, du manganèse et du chrome.

Détermination de la graisse dans le lait, la crème, etc.

Par W. Schmid.

(*Zeitschrift Anal. Chemie.*)

On introduit 5 centimètres cubes de crème ou 10 centimètres cubes de lait dans un tube d'essai de 50 centimètres cubes de capacité, divisé en dixièmes de centimètres.

(1) *Comptes rendus*, 1880, t. 90, p. 1195.

On ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, et on fait bouillir le mélange jusqu'à ce qu'il devienne brun sombre. Après refroidissement, on ajoute 30 centimètres cubes d'éther, on agite, puis on laisse reposer. On prélève 10 centimètres cubes de la solution éthérée, on évapore dans un creuset de platine et l'on sèche dans une étuve à 100°. Il ne faut pas plus d'un quart d'heure pour l'opération.

EXPÉRIENCES SUR LA FERMENTATION DE LA GALACTOSE, DE L'ARABINOSE, DE LA SORBOSE ET DE QUELQUES AUTRES SUCRES

Par MM. W. Stone et B. Tollens.

(*Liebig's Annalen der Chemie*, vol. 249, livraisons 2 et 3.)

On admet généralement que la fermentation alcoolique est une propriété caractéristique de vraies espèces de sucre, et notamment des glucoses. Pourtant, cette question demeure encore irrésolue sous bien des rapports.

Ainsi que l'on sait, la dextrose et la lévulose sont facilement fermentescibles; la sorbine est d'ordinaire décrite comme une substance infermentescible; quant à la galactose, les données sur sa fermentescibilité sont très diverses et même contradictoires, malgré que ce sucre soit relativement facile à obtenir.

Dubrunfaut (1) déclara la galactose infermentescible, mais il ne réussit pas à l'obtenir à l'état cristallin. Peu de temps après, Pasteur (2) trouva qu'elle était fermentescible, et ce résultat fut confirmé par Fudakowski (3). Mais Kiliani (4) et Koch (5) arrivèrent, dans leurs recherches, à un résultat opposé. Suivant Lippmann (6), la galactose subit une fermentation complète sous l'influence de la levure de bière. Mais les expériences instituées à son instigation par Herzfeld et Hayduck donnèrent de nouveau des résultats négatifs.

Ainsi, la galactose est fermentescible, suivant Pasteur, Fudakowski et Lippmann; infermentescible suivant Kiliani, Koch, Herzfeld et Hayduck.

Tout récemment, nous avons reçu communication d'un mémoire où Hansen affirme qu'« aucune des nombreuses levures alcooliques n'a pu mettre en fermentation la lactose (sucre de lait ou galactose?). »

A l'inverse des vrais glucoses, l'*arabinose* est censée être infermentescible, attendu que ni Scheibler, ni Lippmann, n'ont réussi à la faire fermenter.

Il nous a paru intéressant de vérifier les données si différentes qui viennent d'être exposées, afin d'arriver, s'il était possible, à un résultat uniforme et de déterminer les causes de ces différences.

Nous avons entrepris des expériences sur la fermentation de la *galactose* et de l'*arabinose*, et en même temps, à titre de comparaison, nous avons traité par la même levure de bière d'autres sucres dont la manière de se comporter avec la levure était connue.

On sait que l'expérimentation sur les organismes inférieurs, tels que la levure, offre quelques difficultés. Le résultat d'une expérience de fermentation dépend non seulement de la nature de la substance employée, mais encore des conditions dans lesquelles on place la levure. C'est peut-être à la différence de ces conditions qu'il faut attribuer le fait que, dans la même substance, un expérimentateur arrive à provoquer la fermentation; l'autre ne l'obtient pas.

La méthode que nous avons employée dans les expériences suivantes donne de très bons résultats. Elle repose, en substance, sur l'emploi d'une solution nutritive qui

---

(1) *Comptes rendus*, vol. 42, p. 228.
(2) *Comptes rendus*, vol. 42, p. 347.
(3) *Hopp. Seyler's Med. Chem. Untersuchungen*, 1, p. 164.
(4) *Berichte*, vol. 13, p. 2304.
(5) *Journal pharmaceutique russe*, vol. 25, p. 619.
(6) *Berichte*, vol. 17, p. 2238.

s'obtient en faisant bouillir 5 grammes de levure fraîche avec 50 centimètres cubes d'eau. Un extrait ainsi préparé contient naturellement toutes les parties constitutives solubles de la levure vivante et agit tout aussi bien, sinon mieux, que d'autres substances nutritives, comme, par exemple, les sels ammoniques, potassiques et calciques, la pepsine, l'extrait de viande, l'aspergine, etc., employés par Pasteur, A. Mayer, Hayduck et autres. Il ne le cède en rien à l'*eau de levure* employée par Pasteur, c'est-à-dire l'eau agitée avec de la levure.

Nos expériences ont été instituées d'après le même plan que celles décrites par Tollens (1) et Rischbielh. D'une part, nous avons déterminé la quantité d'*alcool* formé; d'autre part, nous avons, dans d'autres expériences, dosé l'*acide carbonique.* Dans ces dernières expériences, nous introduisions 0 gr. 2 à 0 gr. 3 de substance dans un tube gradué rempli de mercure jusqu'au trait marquant 20 centimètres cubes, nous y ajoutions 5 centimètres cubes d'eau, 5 centimètres cubes d'un mélange préparé avec 5 grammes de levure fraîche, 45 centimètres cubes d'eau, et 5 centimètres cubes de la solution nutritive mentionnée plus haut. Nous ajoutions ensuite une quantité de mercure suffisante pour remplir le tube jusqu'au bord, et, après avoir fermé par le doigt l'ouverture du tube, nous introduisions celui-ci dans un bain de mercure.

Il va de soi que ce mélange (*mélange de levure*) doit être fraîchement préparé. La *solution nutritive* doit également être fraîche ou bien stérilisée.

Nous avons employé dans nos expériences une étuve dans laquelle la température était maintenue de 25° à 30° au moyen d'un bec à gaz et d'un thermorégulateur. Chaque fois, une contre-expérience était instituée avec de la levure, de l'eau et du *mélange de levure*, mais sans *substance sucrée.* Dans aucun cas nous n'avons eu à constater un dégagement appréciable de gaz.

I

EXPÉRIENCES SUR LA FERMENTATION PROVOQUÉE PAR LA LEVURE ORDINAIRE.

a) *Galactose et sucre de canne.*

0 gr. 2045 de *galactose* et 0 gr. 2270 de sucre de *canne* ont été mis en fermentation dans des tubes eudiométriques. Au bout de quatre jours, le volume du gaz dans le tube contenant le sucre de canne a cessé d'augmenter. Au bout de six jours, il est également devenu constant dans l'autre tube. Les nombres suivants ont été obtenus :

	LONGUEUR de la colonne de mercure.	LONGUEUR de la colonne de liquide.	VOLUME du liquide.	VOLUME des gaz.
	millimètres.	millimètres.	cent. cubes.	cent. cubes.
Galactose	302	69	15	78.16
Sucre de canne	126	117	15	63.00

Hauteur barométrique = 730 millim. Température = 17°.

Le tableau suivant montre les volumes des gaz ramenés à 0° et 760 millimètres, ainsi que les quantités d'acide carbonique absorbées par le liquide (quantités calculées d'après les tableaux de Bunsen (2), le poids total de l'acide carbonique et le tant pour cent d'acide carbonique par rapport à la substance employée.

(1) *Annalen*, vol. 232, p. 195.

(2) Suivant la formule :

$$V = v \frac{\left(H - h - \frac{h'}{13}\right)}{760} \times \text{coefficient de solubilité.}$$

Il est à remarquer, du reste, que cette formule est calculée pour l'eau, et non pour des mélanges d'alcool et d'eau contenant des substances en solution.

	GAZ NON ABSORBÉ Volume.	GAZ NON ABSORBÉ Poids.	GAZ ABSORBÉ. Poids.	POIDS TOTAL.	CO^2 pour 100.
	cent. cubes.	grammes.	grammes.	grammes.	
Galactose	41.966	0.0826	0.0150	0.0976	47.71
Sucre de canne	45.334	0.0981	0.0220	0.1111	48.95

Nous avons ici admis que le gaz dégagé était constitué par de l'acide carbonique. Pour la galactose, ceci n'est vrai qu'approximativement: en agitant le contenu des tubes avec de la potasse caustique, le gaz du sucre de canne a été complètement absorbé, celui de la galactose a été absorbé jusqu'au volume de 1 cent. cube 5. Le résidu de la fermentation de la *galactose* réduisait faiblement la liqueur de Fehling.

b) *Galactose, dextrose et lévulose.*

La lévulose a été préparée avec de l'inuline de la façon suivante (1) :

10 grammes d'inuline ont été chauffés pendant une demi-heure avec 80 centimètres cubes d'acide sulfurique à 4 pour 100, le liquide a été neutralisé par du carbonate de baryte, filtré et évaporé à consistance sirupeuse. Une dissolution de 3 grammes de ce sirop dans 50 centimètres cubes d'eau avait à 15° une densité de 1.0192 ; 5 centimètres cubes de cette solution contenaient, par conséquent, 0 gr. 2764 de *lévulose* (et de produits accessoires (2).

Dans ces expériences, nous avons employé 0 gr. 2440 de *dextrose* et 0 gr. 2300 de *galactose*.

Le tableau suivant montre la marche de la fermentation de jour en jour. Les nombres donnés représentent les volumes de gaz lus sur les tubes eudiométriques et rapportés à 0° et 760 millimètres de pression, ainsi que les quantités absorbées, calculées d'après les tableaux de Bunsen.

	Dextrose.	Galactose.	Lévulose.
	cent. cubes.	cent. cubes.	cent. cubes.
18 mai	52.137	11.218	43.739
19 mai	52.504	26.162	47.885
20 mai	60.378	40.123	51.840
21 mai	60.378	45.774	53.19
23 mai	60.378	52.859	55.881
25 mai	60.378	54.436	55.881

La dernière lecture donne, pour l'acide carbonique, les nombres suivants :

	CO^2. Volume.	CO^2. Poids.	CO^2. Pour 100.
	cent. cubes.	grammes.	
Dextrose = 0 gr. 2440	60.378	0.11870	48.64
Galactose = 0 gr. 2300	54.436	0.10702	46.53
Lévulose = 0 gr. 2760	55.881	0.10946	39.66

La fermentation de la dextrose a donc duré trois jours, celle de la lévulose cinq jours et celle de la galactose huit jours. Au bout de 24 heures, la fermentation de la dextrose a atteint les 5/6 de son maximum; celle de la galactose n'a atteint que 1/5. De même que dans la première expérience, on voit ici que la galactose fermente beaucoup plus lentement que la dextrose, mais finalement elle se décompose presque aussi complètement que cette dernière.

Le gaz résultant de la fermentation de la lévulose a complètement été absorbé par la

(1) Jungfleisch et Lefranc, *Comptes rendus*, vol. 93, p. 547.

(2) Calculés d'après les données de Herzfeld (*Annalen*, vol. 244, p. 285).

potasse caustique. Les résidus de la galactose et de la dextrose n'ont pas été traités par la potasse caustique, mais ont été soumis à l'examen microscopique pour démontrer la présence des organismes autres que le *saccharomyces*. Il s'est trouvé que l'existence des bactéries et autres formes pouvait à peine être appréciée.

Les liquides ne réduisaient pas la liqueur de Fehling.

c) *Galactose et sucre de canne.*

10 grammes de galactose ont été abandonnés, à la température de 25 à 30°, avec 30 centimètres cubes d'eau, 30 centimètres cubes de solution nutritive de levure et 2 à 3 grammes de levure fraîche dans un ballon muni d'un tube de dégagement. Dans un autre ballon, 10 grammes de sucre de canne ont été soumis au même traitement. La fermentation du sucre de canne s'est terminée en trois jours, celle de la galactose en cinq jours. On a neutralisé les liquides obtenus, et de chacun on a séparé par distillation 50 centimètres cubes qui contenaient l'alcool formé. Les portions distillées avaient les densités suivantes :

Sucre de canne. — 0.9847 à 15°,5, ce qui correspondait à 5 cent. cubes 935 ou à 4 gr. 712 d'alcool absolu = 47.12 pour 100 (théorie : 53.8 pour 100).

Galactose. — 0 gr. 9850 à 15°,5, ce qui correspondait à 5 cent. cubes 805 ou 4 gr. 609 d'alcool absolu = 46.09 pour 100 (théorie : 51.11 pour 100).

Les résidus ne réduisaient que faiblement la liqueur de Fehling.

Des expériences *a*), *b*) et *c*), il résulte que, *sous l'action de la levure ordinaire, la galactose fermente plus lentement que la dextrose; la lévulose et le sucre de canne fermentent presque aussi complètement que la dextrose.*

d) *Sucre de lait, arabinose et sucre de canne.*

0 gr. 2064 de sucre de lait, 0 gr. 1966 d'arabinose et 0 gr. 1998 de sucre de canne ont été mis en fermentation. La fermentation de l'arabinose et du sucre de lait a été très lente. L'action faible n'a cessé qu'au bout de douze jours. Les nombres obtenus rapportés à 0° et 760 millimètres ont été les suivants :

	GAZ NON ABSORBÉ.		GAZ ABSORBÉ.	POIDS TOTAL.	CO^2 pour 100.
	Volume.	Poids.	Poids.		
	cent. cubes.	grammes.	grammes.	grammes.	
Sucre de lait	3.738	0.0074	0.0056	0.0134	6.49
Arabinose	7.881	0.0154	0.0096	0.0251	12.33
Sucre de canne	39.508	0.0777	0.0208	0.0985	49.31

La potasse caustique a complètement absorbé le gaz résultant de la fermentation du *sucre de canne*. Dans les produits de la fermentation de l'*arabinose* et du sucre de lait, la potasse a laissé inabsorbées des quantités de gaz qui, rapportées à 0° et 760 millimètres de pression, s'élevaient respectivement à 1 cent. cube 57 et 3 cent. cubes 09. Tous les deux, résidus gazeux, étaient *combustibles*. Les liqueurs fermentées de l'arabinose et du sucre de lait réduisaient énergiquement la solution cupropotassique (celle du sucre de canne ne réduisait pas) et, évaporées, après addition d'une petite quantité d'acide sulfurique, sentaient les acides butyrique et acétique.

D'après Pasteur, le sucre de lait n'est point fermentescible sous l'action de la levure pure, et la faible fermentation que nous avons observée pouvait à peine être considérée comme une fermentation alcoolique; car, abstraction faite de la petite quantité de gaz dégagé, celui-ci contenait de l'hydrogène et le produit de la fermentation sentait l'acide butyrique.

L'arabinose a fourni un peu plus de gaz, mais la fermentation de ce sucre n'a pas été purement alcoolique, et si l'on prend en considération le fait que l'arabinose, soumise à l'action de la levure pure, n'a point donné de gaz (voyez plus bas), on est porté à croire que la fermentation, observée dans le cas relaté plus haut, était provoquée par des organismes étrangers qui s'étaient développés à côté de la levure.

Il en est de même du sucre de lait (1).

e) *Dextrose et sorbose* (*sorbine*).

On a fait fermenter 0 gr. 2520 de sorbose et 0 gr. 2474 de dextrose. Au bout de trois jours, le dégagement de gaz a cessé dans le tube contenant la dextrose, mais a duré près de douze jours dans le tube contenant la sorbose. Les résultats suivants ont été obtenus :

	GAZ NON ABSORBÉ.		GAZ ABSORBÉ. Poids.	POIDS TOTAL.	CO^2 pour 100.
	Volume.	Poids.			
	cent. cubes.	grammes.	grammes.	grammes.	
Sorbose.	30.820	0.06057	0.01769	0.07828	31.06
Dextrose....................	47.879	0.09413	0.02231	0.11644	47.05

Le gaz résultant de la fermentation de la dextrose a été totalement absorbé par la potasse caustique; celui résultant de la fermentation de la sorbose ne l'a été qu'en partie; il est resté 7 cent. cubes 3 (à 0° et 760 millimètres) d'un gaz combustible.

La fermentation de la sorbose sous l'action de la levure ordinaire a donc été incomplète et s'est en partie effectuée dans un autre sens que celle de la dextrose. Il résulte cependant de ces expériences que la sorbose est légèrement attaquée par la *levure haute*, nous n'avons pas étudié le mode dont la sorbose se comporte avec la *levure pure*).

II

EXPÉRIENCES SUR LA FERMENTATION DES SUCRES SOUS L'ACTION DE LA LEVURE ÉPURÉE.

Comme l'a démontré la recherche microscopique, la levure employée par nous était à peu près pure; mais un certain nombre d'autres organismes (bactéries) qui se trouvent partout pourraient avoir exercé une influence sur les résultats de nos expériences, d'autant plus que Herzfeld n'a pas réussi à faire fermenter une solution de galactose au moyen de la levure « pure », et que le gaz dégagé par la galactose dans l'expérience I contenait une certaine quantité d'hydrogène, ce qui dénotait une fermentation lactique ou analogue.

En conséquence, l'un de nous (Stone) a cherché à cultiver une levure plus pure.

Une goutte de levure fraîche a été intimement mélangée avec quelques centimètres cubes de gélatine qui contenait de l'extrait de viande et une petite quantité de sucre et était solide à 25°. Le mélange a été placé sur une plaque de verre stérilisée et couvert d'une cloche de verre humide. Les organismes ainsi séparés ont développé, pendant 24 à 28 heures, nombre de petites colonies de *saccharomyces* et de schizomycètes qu'il était facile de distinguer au microscope. Des portions de ces colonies ont été introduites dans des ballons contenant 100 centimètres cubes de bouillie de levure stérilisée et additionnée de 10 pour 100 de glucose. Au bout de 24 à 28 heures, chaque culture a fourni un dépôt blanc de levure qui ressemblait à du « saccharomyces cerevisiæ. » Le liquide qui surnageait ce dépôt a été soutiré au moyen d'une pipette; 20 à 30 centimètres

(1) On sait que les ferments du koumys et du képhir provoquent aisément la fermentation du sucre de lait.

cubes d'eau ont été ajoutés dans le ballon, et le tout a été agité. De ce mélange, nous avons employé pour chaque mélange 5 centimètres cubes. Il va de soi que toutes les autres solutions et les appareils ont été stérilisés avec le plus grand soin et que toutes les précautions indispensables dans cette sorte de travaux ont été prises.

f) *Galactose, sucre de canne et arabinose.*

Cette expérience a été conduite de la même manière que l'expérience *a*). Le sucre de canne a commencé à fermenter au cours de la première heure, et la fermentation a été terminée au bout de deux jours, ce qui pouvait être considéré comme une bonne preuve de l'activité de la levure.

La galactose n'a commencé à dégager des bulles de gaz qu'au bout de deux jours; à partir de ce moment, la fermentation a procédé régulièrement pour se terminer en sept à huit jours.

L'arabinose n'a point fermenté et est restée pendant trois semaines complètement inaltérée.

Le tableau suivant donne les volumes de gaz dégagé à différents moments de la fermentation (les volumes ne sont pas rapportés à 0° et 760 millimètres). L'expérience a été commencée le 16 juin.

	17 juin. — cent. cubes.	20 juin. — cent. cubes.	21 juin. — cent. cubes.	22 juin. — cent. cubes.	23 juin. — cent. cubes.	24 juin. — cent. cubes.	27 juin. — cent. cubes.
Sucre de canne.........	81.5	86.5	86.5	86.5	87.5	88.5	88.5
Galactose I............	»	12.0	30.0	37.0	48.0	53.0	58.5
Galactose II...........	»	28.5	36.5	41.5	50.0	54.5	57.5
Arabinose I...........	»	»	»	»	»	»	»
Arabinose II..........	»	»	»	»	»	»	»

La dernière lecture a été faite le 28 juin. Les nombres rapportés à 0° et 760 millimètres de pression ont été les suivants :

	GAZ NON ABSORBÉ.		GAZ ABSORBÉ. Poids.	POIDS TOTAL.	CO_2 pour 100.
	Volume.	Poids.			
	cent. cubes.	grammes.	grammes.	grammes.	
Sucre de canne = 0 gr. 3030.....	59.5986	0.10342	0.01864	0.12206	40.28
Galactose I = 0 gr. 2155.......	37.5692	0.07386	0.01974	0.09359	43.43
Galactose II = 0 gr. 2650.......	42.5149	0.08359	0.02211	0.10599	39.87
Arabinose I = 0 gr. 2170.......	»	»	»	»	»
Arabinose II = 0 gr. 1700.......	»	»	»	»	»

Le gaz résultant de la fermentation du sucre de canne a été complètement absorbé par la potasse caustique. Les liqueurs fermentées de la galactose ne contenaient pas trace d'organismes étrangers.

g) *Galactose.*

Deux autres expériences ont été faites, dans des conditions identiques, avec de la galactose et de la levure épurée mentionnée plus haut. A titre de comparaison, un tube a été rempli de sucre de canne et le contenu a été mis en fermentation. Il s'est produit une vive fermentation qui s'est terminée en deux jours dans le tube contenant le sucre de canne, et en quatre jours dans le tube contenant la galactose. Les résultats, rapportés à 0° et 760 millimètres, ont été les suivants :

	GAZ NON ABSORBÉ.		GAZ ABSORBÉ Poids.	POIDS TOTAL.	CO^2 pour 100.
	Volume.	Poids.			
	cent. cubes.	grammes.	grammes.	grammes.	
Galactose I = 0 gr. 2487.......	46.604	0.09267	0.01772	0.11035	44.42
Galactose II = 0 gr. 2604.......	42.924	0.08439	0.02221	0.10661	40.94

Il résulte des expériences *f*) et *g*) que la *levure épurée* décrite plus haut *est capable de décomposer complètement la galactose.*

CONCLUSIONS.

La *galactose* fermente, en présence de la levure de bière et d'une solution nutritive, presque aussi complètement, quoique plus lentement, que la dextrose.

La *sorbose* fermente aussi (à juger d'après le résultat d'une expérience) en présence de la levure de bière ordinaire et d'une solution nutritive, quoique lentement et moins complètement.

L'*arabinose* fermente, en présence de la levure de bière et d'une solution nutritive, très lentement et incomplètement.

Le *sucre de lait* est encore moins fermentescible que l'arabinose.

D'après leur puissance de fermentation, les sucres étudiés plus haut peuvent être rangés dans l'ordre suivant :

Dextrose, lévulose, galactose, sorbose (*arabinose, sucre de lait*).

III

EXPÉRIENCES SUR LA FERMENTATION DE LA GALACTOSE ÉPURÉE.

Après que nous eûmes terminé les expériences rapportées plus haut, Bourquelot (1) publia sur la fermentation de la galactose un mémoire dans lequel il cherche à expliquer le désaccord qui existe entre différents auteurs quant à la fermentescibilité de ce sucre, en émettant l'avis que la *galactose pure* est infermentescible, mais qu'elle entre en fermentation aussitôt qu'elle est additionnée d'une petite quantité de *dextrose* ou de *lévulose*. Bourquelot décrit une série d'expériences sur la fermentation de la galactose additionnée de 1/25 à 1/4 de son poids de dextrose, série d'expériences dans lesquelles la fermentation était d'autant plus lente que la quantité de dextrose ajoutée était moins grande et dans lesquelles la *galactose pure* n'a point fourni d'alcool.

Si l'assertion de Bourquelot avait été fondée, il aurait fallu admettre que la galactose employée dans ces expériences n'était pas pure, c'est-à-dire qu'elle contenait encore de la dextrose. Quoique cette supposition nous semblât invraisemblable (notre galactose avait été recristallisée à plusieurs reprises, et son pouvoir rotatoire spécifique s'accordait exactement avec celui de la galactose pure), nous nous décidâmes à préparer de la galactose aussi pure que possible et à chercher à résoudre la question de sa fermentescibilité.

Les résultats des recherches instituées à cet effet furent publiés par l'un de nous (2) et nous ne pouvons que les résumer ici en peu de mots.

La galactose, qui avait primitivement été bien pure, fut encore quatre fois recristallisée et donna le même résultat que la galactose employée antérieurement, à savoir que *la galactose fermente, en présence de la levure de bière et d'une solution nutritive, plus lentement que la dextrose, mais presque aussi complètement que celle-ci.*

Cependant, nous trouvâmes plus tard que, si l'on opère autrement que nous l'avons

(1) *Comptes rendus*, vol. 106, p. 283.
(2) *Berichte*, vol. 21, p. 1872.

fait, notamment si l'on n'ajoute pas de *solution nutritive* à la solution de galactose additionnée d'une petite quantité de levure, la fermentation s'effectue plus lentement et incomplètement. Le même phénomène se produit, quoique à un degré plus faible, chez la *dextrose* et le *sucre de canne*.

Il est donc probable que le résultat négatif obtenu par Bourquelot et autres doit être attribué à l'absence de la solution nutritive, ou à sa nature impropre, ou enfin à la nature impropre de la levure.

Dans nos expériences avec de la levure de bière puissante, la galactose n'a fourni, en l'absence de la solution nutritive, que 11 pour 100 d'alcool, tandis que, en présence de la solution nutritive, elle en a fourni 45 pour 100. La force ou la nutrition insuffisante de la levure, un écart insignifiant de la température appropriée ou toute autre circonstance apparemment insignifiante, peuvent déjà déterminer l'arrêt complet de la fermentation, tandis que, dans les mêmes conditions, les sucres plus fermentescibles manifestent une fermentation plus lente, mais encore très notable.

Il en résulte que *la galactose est un sucre fermentescible sous l'action de la levure de bière*.

Les quantités d'acide carbonique et d'alcool obtenues dans les expériences décrites plus haut ont été les suivantes :

Expériences.	Rendement de la galactose en acide carbonique. Pour 100.	
a)	47.71	Théorie : 48.89 pour 100.
b)	46.53	
f)	43.42 et 39.87	
g)	44.42 et 40.94	

	Rendement de la galactose en alcool. Pour 100.	
c)	46.09	Théorie : 51.11.
c) (1)	45.15	
c)	46.44	

SUR LE DOSAGE DE LA RAFFINOSE DANS LES PRODUITS DE LA FABRICATION DU SUCRE DE BETTERAVE

Par M. le docteur J.-W. Gunning, d'Amsterdam.

(*Zeitschrift für analytische Chemie*, 1re livraison, 1889.)

Le supplément du n° 27 du journal *Die deutsche Zucverindustrie* (6 juillet 1888) contient les prescriptions que doivent suivre, dans les analyses de la raffinose, les chimistes attachés au département (allemand) des contributions. Dans un cas d'une si grande importance pratique, l'entente entre les autorités de ce département et les chimistes représentant les intérêts du commerce ne peut exister que, lorsque de deux côtés, on a la ferme conviction que les prescriptions édictées répondent complètement à l'état actuel de la science. Etant donné que, dans toutes les deux parties, on voit figurer les noms des chimistes allemands les plus distingués, tout étranger a le droit de s'attendre à ce que les prescriptions en question présentent le dernier mot de la science.

Dans ces conditions, je crois de mon devoir de publier les principaux résultats des recherches faites dans ces dernières années sur cette matière aux laboratoires de sucrerie dont l'État des Pays-Bas m'a confié la direction.

(1) *Berichte*, vol. 21, p. 1575.

Il me semble utile de prendre pour point de départ de mon mémoire la méthode, telle que la prescrivent les règlements ci-dessus mentionnés.

Cette méthode consiste, en substance, à polariser la solution aqueuse de sucre ou de mélasse, une fois de la façon usuelle et une autre fois après l'inversion, opérée d'une manière spéciale, par l'acide chlorhydrique. Si l'on désigne par P (1) le nombre indiquant la polarisation directe, et par J celui indiquant la polarisation après l'inversion (avec signe contraire), les pour cent de saccharose (S) et de raffinose (R) (anhydre) sont à calculer d'après les équations :

$$S = \frac{0,5188\ P - 1}{0,845}$$

et

$$R = \frac{P - S}{1,85} \quad (2)$$

Les nombres suivants montrent quel est le degré d'exactitude que fournit cette méthode.

Des mélanges artificiels de :

	Saccharose.	Raffinose.
I.	97.0 pour 100.	3 pour 100.
II.	21.0 —	9 —
III.	85.0 —	15 —

ont donné :

I.	97.2 —	2.90 —
II.	90.99 —	8.95 —
III.	85.06 —	14.97 —

Ces nombres se rapportent donc à des mélanges dont la teneur en raffinose ne descend pas au-dessous de 3 pour cent. L'instruction porte qu'on ne doit pas se fier à cette nouvelle méthode, lorsqu'il s'agit d'analyser des substances contenant des proportions moins grandes de raffinose. L'exactitude des résultats qu'elle fournit irait jusqu'à 0,33 pour 100, et il n'existerait pas, en général, de méthode pour déceler avec certitude de plus petites quantités de raffinose. En conséquence, l'instruction aux chimistes du département des contributions s'exprime ainsi : lorsque P — S est égal ou inférieur à 0,6 (R étant, dans ces conditions, égal ou inférieur à 0,3 pour 100), il y a lieu de déclarer que la raffinose « ne se trouve pas en présence »; que la valeur de P — S dépasse 0,6 jusqu'à 1,0 « la présence de la raffinose serait hors de doute »; mais ce résultat peut encore être dû à des erreurs de la méthode (3). Ce ne serait que quand

(1) En supposant qu'on emploie toujours 26 gr. 048 de substance.

(2) Les constantes sont calculées d'après les valeurs suivantes de $[\alpha]_D$:

Saccharose (polarisation directe)	66.00
— (après l'inversion) (à 20°)	= 21.77
Raffinerie cristallisée (polarisation directe)	104.50
— (après l'inversion) (à 20°)	54.20

Ces valeurs diffèrent quelque peu de celles obtenues par Creydt, qui proposa le premier le principe de cette méthode, et de celles trouvées aux laboratoires hollandais :

Creydt : saccharose, 66.6 et — 21.44; raffinose, 104.5 et 53.2
Alberda : — 66.6 et — 22.6 — 104.5 et 53.0

Je ne puis pas m'étendre dans ce mémoire sur ces différences et les autres particularités du procédé.

(3) Très singulière est la façon dont il est prescrit aux chimistes d'arriver de cette incertitude à la certitude. Ils doivent se servir à cet effet d'une méthode de calcul basée sur la supposition que la proportion de matière organique non sucrée contenue dans un produit est égale à sa teneur en cendre. Si a représente la cendre, et b la teneur en eau d'un produit, on a : $P + 2a + b = 100$. S'il arrive que cette valeur dépasse

$P - S > 1$ (par conséquent, quand la teneur en raffinose dépasse 0,5 pour 100) que la méthode mériterait toute confiance au point de vue quantitatif.

La supposition que des quantités de raffinose au-dessous de 0,3 pour 100 ne peuvent être décelées dans un sucre, a conduit le promoteur des prescriptions à cette singulière conclusion que les sucres ne contiennent pas, en général, moins de 0,3 pour 100 de raffinose. Je crois pouvoir réfuter cette assertion, évidemment erronée, en me basant non seulement sur des considérations théoriques, mais aussi sur l'expérience pratique.

Le tableau ci-dessus, qui démontre l'exactitude de la méthode d'inversion allemande dans la détermination de la valeur de J, pour un appareil, un mode opératoire et une température strictement déterminés, pourrait être amplifié par un grand nombre de résultats tout aussi favorables, obtenus aux laboratoires hollandais. Mais ces résultats ne s'appliquent qu'à des produits sucrés qui contiennent 3 pour 100 de raffinose ou au-dessus. Tout autre mélange doit être ramené, avant l'analyse proprement dite, dans ces limites, par la concentration de la teneur en raffinose. Le docteur C. Scheibler en a fourni, en 1886, le moyen, ayant appelé l'attention sur le fait que la raffinose est plus soluble dans l'alcool méthylique que la saccharose.

Pour la solubilité de la raffinose dans l'alcool méthylique, Alberda a obtenu les résultats suivants :

100 centimètres cubes d'alcool méthylique dissolvent, à 15° :

Teneur en eau. Pour 100 en volume.	Saccharose.	Raffinose.
—	gr.	gr.
100	0.3	10.2
95	—	7.5
90	1.6	2.4
85	—	1.8
80	3.8	1.8
60	—	2.8
20	—	5.0 (1).

Des déterminations semblables ont été faites avec le mélange d'alcool méthylique, d'acétone, des composés alkylés, d'huiles de bois, etc., connu sous le nom d'esprit de bois, que l'on emploie en Hollande pour falsifier l'alcool.

100 centimètres cubes d'esprit de bois dissolvent, à 15° :

Teneur en eau. Pour 100 en volume.	Saccharose.	Raffinose.
—	gr.	gr.
0	0.42	3.1
5	—	1.8
10	2.25	0.83
15	—	0.75
20	5.20	0.90
40	—	1.90
80	—	4.00

100, la cause en réside dans ce que la valeur de P a été trouvée plus grande qu'elle ne l'était en réalité, ce qui peut être dû à la présence de la raffinose. Mais la présence de ce sucre ne peut être décelée avec certitude que lorsque $P + 2a + b > 100.3$. On pourrait même calculer, d'après ces données, la teneur en raffinose. Ce n'est pas pourtant à cela que sert la « Méthode de calcul ». Elle n'est destinée qu'à permettre au chimiste, dans les cas où $p - s =$ ou > 0.6, en même temps que $P + 2a + b > 100.3$, de considérer comme exacte la valeur de $R = \frac{p - s}{1.85}$.

(1) Je ne puis pas m'arrêter ici sur la hausse et la baisse particulières que subit la solubilité de la raffinose. Elles tiennent probablement à ce que l'alcool méthylique contenant peu d'eau enlève à la raffinose son eau de cristallisation, et que la raffinose anhydre est beaucoup plus soluble dans l'alcool méthylique fort que celle contenant de l'eau. Si l'on traite par le cinquième de son volume d'eau une solution de raffinose anhydre dans de l'acool méthylique exempt d'eau, il se produit immédiatement une cristallisation abondante de raffinose hydratée.

On voit, d'après ces nombres, que, d'un mélange de saccharose et de raffinose, l'alcool méthylique fort extrait de préférence cette dernière matière sucrée. Scheibler a cherché à mettre à profit cette propriété pour le dosage de la raffinose, en opérant comme suit :

On sature par de la saccharose de l'alcool méthylique aussi exempt d'eau que possible et l'on agite la solution, après avoir déterminé sa rotation, avec l'échantillon de sucre bien desséché. En supposant qu'elle n'extrait de celui-ci que la raffinose qu'il contient, et rien que la raffinose, la quantité de celle-ci pourrait être déterminée par une deuxième polarisation.

Cependant, Scheibler ne tarda pas à s'apercevoir que cette méthode donnait des résultats trop hauts en ce qui concernait la teneur de l'échantillon en raffinose. Pourquoi ? Il n'en dit rien. Un peu plus tard, Lotman affirmait, non pas avoir trouvé la source de cette erreur, mais pouvoir rendre exacte la méthode de Scheibler, en la modifiant. Il avait trouvé que l'échantillon de sucre agité avec l'alcool méthylique laissait déposer la totalité de sa raffinose, étant traité par une solution aussi concentrée que possible d'acétate de plomb. On n'aurait, par conséquent, qu'à polariser le liquide, avant et après le traitement par l'acétate plombique (en tenant compte du changement de volume), et à calculer, d'après la différence, la teneur en raffinose. Scheibler n'est pas satisfait des résultats ainsi obtenus et déclare, dans une publication récente (1), que de nombreuses recherches approfondies sont encore nécessaires pour rendre pratique la méthode basée sur l'emploi de l'alcool méthylique.

C'est à M. Alberda van Evensteine que revient le mérite d'avoir mis à découvert la source d'erreur inhérente à la méthode de Scheibler et à celle de Lotman, et d'avoir ainsi tracé la voie qui pouvait conduire à la vraie solution du problème.

Voici de quoi il s'agit : l'alcool méthylique (ainsi que l'esprit de bois) dissout non seulement la raffinose, mais encore une portion des éléments constitutifs de la mélasse contenus dans les produits sucrés solides. Ce fait n'était pas tout à fait inconnu. Le chimiste américain Casamajor, récemment décédé, avait déjà cherché à en tirer parti, pour les besoins de l'analyse, et on m'assure que des méthodes d'épuration du sucre de canne basées sur cette observation ont été récemment brevetées. Mais, toutefois, la question n'est pas épuisée.

Les mélasses de betterave ordinaires, dissoutes dans leur poids d'eau, se mêlent en toutes proportions à l'alcool méthylique. Ce ne sont que les corps dextranoïdes et galactonoïdes (éventuellement, le sulfate de potasse), qui se déposent : lorsque les mélasses, mélangées avec du sable et bien desséchées, sont traitées par de l'alcool méthylique, la moitié de leur poids passe en solution. Les produits sucrés solides supérieurs se transforment instantanément, étant lavés avec de l'alcool méthylique ou de l'esprit de bois, en sucres, qui polarisent au-dessus de 99, en même temps que la teneur en cendre descend, par exemple, de 1 pour 100 à 0,1 pour cent. Mais les produits contenant de plus fortes proportions de mélasse se comportent autrement. Chez ceux-ci, l'élimination de la mélasse exige plus de temps, une plus grande quantité de dissolvant et surtout la réduction itérative du sucre en une poudre fine. En définitive, on arrive cependant au même résultat. Si les produits contiennent de la raffinose, l'élimination de celle-ci marche de pair avec l'élimination de la mélasse. Un sucre Steffen, par exemple, contenant 3,23 pour 100 de raffinose (voir plus bas), a perdu, dans le premier traitement par l'alcool méthylique, 2,1 pour 100; dans le deuxième, 0,7; dans le troisième, 0,3, et dans le quatrième, 0,1 pour 100 de son poids.

En 1875, j'ai émis l'avis, dans un mémoire sur la « Cause de la formation des mélasses » et publié seulement en hollandais, que la saccharose forme, avec les sels potassiques organiques et le potassium pur, des composés d'une constitution définie et, en partie, d'une nature très stable, qui fournissent, avec une petite quantité d'eau, des

---

(1) *Deutsche Zucker-Industrie*, vol. XIII, n° 24 (mai 1888).

sirops incolores. J'ai décrit un procédé pour préparer artificiellement ces composés et ai produit des preuves expérimentales de ce que les mélasses de betterave contiennent le sucre, non pas à l'état amorphe, mais en forme de composés potassiques et, peut-être, sodiques de ce genre. Les mélasses artificielles obtenues au moyen des citrates, des tartrates, des malates, des succinates, des glutamates, des acétates et des formiates alcalins, se comportent avec l'alcool méthylique et l'esprit de bois exactement comme les mélasses naturelles. Quant à la raffinose, elle semble, surtout en présence de l'alcool méthylique, former beaucoup plus facilement que la saccharose des composés définis avec les sels potassiques organiques. Au moins, l'addition d'une petite quantité d'acétate potassique à l'alcool méthylique favorise singulièrement l'extraction de la raffinose des produits inférieurs, ainsi que des mélanges artificiels de saccharose et de raffinose pures.

Il est donc évident que le mode dont Scheibler a primitivement proposé d'employer, l'alcool méthylique, ne pouvait que donner des résultats peu exacts.

Passons, maintenant, à la modification apportée à la méthode de Scheibler par Lotman.

Lotman croit que l'acétate de plomb ne précipite de la dissolution de raffinose dans l'alcool méthylique, en dehors de la raffinose, aucune autre substance qui puisse exercer une influence quelconque sur le pouvoir rotatoire du liquide. Cette manière de voir est erronée. Il est vrai que la raffinose se précipite presque complètement, si l'alcool méthylique employé est à peu près exempt d'eau. Mais à côté de ce sucre, il se précipite une quantité très considérable — dix fois environ son poids — de saccharose. Abstraction faite de l'influence des autres matières organiques non sucrées, — j'y reviendrai plus tard — le pouvoir rotatoire du liquide ne diminue pas que de la part qui revient à la raffinose, mais d'une quantité beaucoup plus considérable. Il en résulte que la méthode de Lotman offre le même défaut que celle de Scheibler, en ce que les résultats qu'elle fournit sont trop hauts.

Cette méthode peut cependant devenir d'une grande utilité, si l'on tire parti de la remarquable influence qu'exerce la dilution graduelle de la solution méthylique sur la composition du précipité obtenu au moyen de l'acétate plombique.

Tandis que la précipitation des acides organiques reste la même dans des solutions étendues d'une quantité plus ou moins grande d'eau, et que celle de la raffinose ne diminue pas au début, la quantité de saccharose, qui se précipite en même temps, devient de plus en plus petite. Mais il est impossible, même par la dilution systématique, d'établir le point où la raffinose se précipite totalement sans être accompagnée de saccharose. Car plus les solutions sont étendues, moins la précipitation de la raffinose devient complète. Dans l'alcool méthylique à 95 pour 100, le rapport entre la saccharose et la raffinose contenues dans le précipité est de 5.1 ; dans l'alcool à 90 pour 100, elle est d'environ 3.1. Dans des solutions plus étendues, la raffinose reste en partie en solution. Dans l'alcool méthylique à 60 ou 70 pour 100, l'acétate de plomb ne précipite ni saccharose ni raffinose, tandis que les acides organiques se déposent aussi complètement qu'avant la dilution.

La connaissance plus complète de ces faits a fourni un moyen d'aplanir les difficultés que je viens d'indiquer.

En agitant les produits sucrés solides aussi secs que possibles avec de l'alcool méthylique anhydre (ou de l'esprit de bois), la totalité de la raffinose passe en solution. La quantité de sucre à agiter pouvant jusqu'à un certain point être augmentée à volonté, on peut faire passer en solution des traces de raffinose mélangées avec une proportion relativement peu considérable de saccharose. De cette façon, il devient possible d'obtenir des solutions qui peuvent être analysées avec certitude d'après la méthode d'interversion.

D'après les tableaux de solubilité donnés plus haut, on peut facilement calculer, pour des matières sucrées de teneur à peu près connue en mélasse, la quantité de saccharose qui passe en solution avec la raffinose, lorsqu'on agite des quantités

déterminées de sucre et d'alcool méthylique. Il est donc facile de déterminer quels sont les rapports qu'il faut choisir pour que le liquide à polariser et à intervertir contienne des proportions de saccharose et de raffinose le moins préjudiciables à l'opération.

A un autre point de vue, la nature du liquide ainsi obtenu répond moins au but que nous poursuivons. En effet, le traitement par l'alcool méthylique concentre non seulement la raffinose, mais aussi les non-sucres précipitables par l'acétate plombique, et un calcul facile à effectuer montre que les quantités de ces substances sont au moins quatre fois plus grandes dans les solutions méthyliques que dans les solutions aqueuses qui s'obtiennent dans le procédé ordinaire. C'est donc une question très importante que celle de savoir, jusqu'à quel point les non-sucres influent sur la rotation avant ou après la rotation. D'après notre expérience, ceux-ci sont d'ordinaire dénués de pouvoir rotatoire ou sont très faiblement lévogyres; mais, *après l'interversion ils deviennent pour la plupart dextrogyres.*

D'autre part, le traitement du sucre par l'alcool méthylique offre les avantages suivants :

1° Les dextrones, les jalactanes et autres substances analogues sont exclus de la solution ;

2° La précipitation par l'acétate plombique (quoiqu'elle doive être effectuée dans une solution quelque peu étendue d'eau, pour que la raffinose reste en solution) est beaucoup plus complète que dans une solution aqueuse (1) en même temps que la solubilité du précipité dans un excès de réactif — solubilité que l'on observe fréquemment dans les solutions aqueuses — ne se manifeste pas dans la solution alcoolique.

Les développements ci-dessus indiquent clairement les bases du dosage de la raffinose dans les produits sucrés: extraction par l'alcool méthylique (éventuellement par l'esprit de bois), expulsion partielle du dissolvant par l'échauffement, addition d'eau, précipitation par l'acétate plombique, polarisation de la solution filtrée avant et après l'interversion.

Nous employons dans nos laboratoires l'appareil à pénombre de Laurent (poids normal de substance 16 gr. 26). Pour les résultats fournis par cet appareil, les calculs doivent être effectués d'après les équations suivantes :

Soit : x le nombre des grammes de saccharose dans 100 cent. cubes de solution;
y le nombre de grammes de raffinose;
P la polarisation avant l'interversion;
p la polarisation après l'interversion.

On a :

$$102\,x + 158.4\,y = 16.26\,\mathrm{P} - (44 - 1/2\,t)\,x + t\,(75 + 1/4\,t)\,y = 16.26\,p.$$

d'où :

$$y = 16.26\,\frac{(44 - 1/2\,t)\,\mathrm{P}\;102\,p}{158\,(44 - 1/2\,t) + 102\,(75 + 1/2\,t)}.$$

La rotation de la saccharose et celle de la raffinose sont, pour les solutions dans l'esprit de bois, un peu plus fortes que pour les solutions aqueuses. Les constantes employées s'appliquent à la solution dans l'esprit de bois à 60-70 pour 100, et ont été déterminées dans des solutions de concentrations différentes.

Pour les détails de cette méthode, je me permets de renvoyer les lecteurs à l'appendice.

Je ferai observer que, dans les produits sucrés supérieurs, on peut doser par cette

(1) Une solution aqueuse de sucre de canne (16 à 17 pour 100), précipitée par de l'acétate plombique et filtrée, donne presque invariablement, par l'addition d'alcool méthylique, un nouveau précipité (exempt de sucre).

méthode même de très petites quantités de raffinose qui ne dépassent pas 0.05 pour 100 de raffinose (1).

J'ai mentionné plus haut que les derniers produits n'abandonnent que très lentement leur raffinose à l'alcool méthylique avec lequel ils sont agités. Pour doser la raffinose dans ces produits, le procédé doit par conséquent être quelque peu modifié. Cette modification consiste à dissoudre le sucre dans une petite quantité d'eau chaude, à mélanger graduellement la solution avec de l'alcool méthylique et à agiter alors dans un ballon bouché avec un peu de sucre en poudre. Au bout d'une heure les quatre cinquièmes du sucre se séparent à l'état cristallin et exempts de raffinose (à condition qu'une quantité suffisante de sels potassiques organiques se trouvent en présence), et la liqueur mère peut être examinée comme il a été décrit plus haut.

Avec ces produits sucrés l'exactitude des déterminations va jusqu'à D 1 pour 100 de raffinose.

Sous le nom de « produits secondaires » on trouve naturellement des marchandises d'origine différente, et par conséquent, il est difficile d'indiquer leur teneur moyenne en raffinose. Mais, en thèse générale, on peut admettre que les sucres bruts qui ne présentent pas la modification que l'on sait de leur forme cristalline, ne contiennent pas de raffinose en quantité suffisante pour être décelée par la méthode prescrite par le département des contributions.

Au contraire, les sucres en cristaux allongés, comme par exemple, ceux dits *quatrièmes produits Steffen*, contiennent jusqu'à 3 et 4 pour 100 de raffinose.

Dans l'analyse des mélasses, la concentration de la raffinose ne peut pas être effectuée, grâce à leur solubilité, dans l'alcool méthylique et dans l'esprit de bois, et notre méthode se rapproche forcément de la méthode allemande. Abstraction faite de l'exactitude relative des constantes employées dans les deux méthodes, entre celles-ci subsiste toujours cette différence que, dans le procédé allemand, toutes les matières non sucrées dissoutes sont soumises à l'interversion, tandis que dans notre procédé ces matières sont d'abord éliminées du liquide. On rencontre en Hollande des mélasses qui contiennent jusqu'à 14 pour 100 de raffinose. Si on les analyse d'après la méthode allemande, on en trouve beaucoup plus (souvent le surplus s'élève à 1 pour 100) ce qui s'explique par l'action des acides sur les matières non sucrées précipitables par l'acétate de plomb.

Je n'ai pas parlé jusqu'ici des sucres bruts contenant du sucre interverti. Le sucre interverti étant soluble dans l'alcool méthylique et l'esprit de bois, sa présence dans les produits à analyser n'impliquerait pas d'autre modification de notre procédé que celle qui consisterait à déterminer sa quantité et son influence sur la polarisation avant et après la polarisation. Mais, comme on sait, cette détermination est, à l'état actuel de nos connaissances, impossible à effectuer. Par conséquent, la raffinose ne peut être dosée dans les sucres de betteraves contenant du sucre interverti, que dans les cas où la quantité de celui-ci est trop petite pour être prise en considération.

Pour la même raison, la question de la présence de la raffinose dans les sucres coloniaux reste jusqu'ici irrésolue.

APPENDICE.

PROCÉDÉ POUR DOSER LA RAFFINOSE DANS LES PRODUITS SUCRÉS.

a) *Produits primaires.*

100 grammes de l'échantillon sont agités, dans un ballon à col étroit de 250 centi-

(1) Je rappelle expressément aux chimistes qui voudraient vérifier mon assertion par l'analyse de mélanges artificiels de saccharose et de raffinose pures, qu'il est impossible de tirer en peu de temps de ces mélanges la totalité de raffinose qu'ils contiennent, si le dissolvant n'est pas additionné d'une petite quantité d'acétate de potasse.

mètres cubes de contenance, pendant un certain temps avec 150 centimètres cubes d'esprit de bois du commerce additionné préalablement de quelques gouttes d'une solution d'alun potassique (1).

100 centimètres cubes de cette solution sont placés dans un ballon gradué, et 40 centimètres cubes en sont chassés par distillation. Le résidu, additionné de 20 centimètres cubes d'eau, est mélangé avec de l'acétate de plomb jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On ajoute alors une petite quantité d'hydrate d'aluminium et on verse de l'eau jusqu'au trait marquant 100 centimètres cubes. On agite vigoureusement, on filtre à l'abri de l'air et on polarise la portion filtrée.

De la même portion filtrée, on chauffe 50 centimètres cubes jusqu'à ce que l'alcool méthylique soit chassé, on ajoute au résidu de l'eau de façon à avoir de nouveau 50 centimètres cubes, on mélange avec 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 36 pour 100 et l'on maintient le ballon pendant dix minutes dans de l'eau chauffée à 68°.

On fait refroidir rapidement à 20° environ et l'on polarise dans un tube de 22 centimètres.

Le pour cent de raffinose, calculé d'après l'équation et multiplié par 1.5, donne la teneur en raffinose du produit analysé.

b) *Produits secondaires solides.*

On place dans un ballon gradué 30 grammes de sucre brut et l'on ajoute 6 à 9 centimètres cubes d'eau et de la solution d'alun potassique jusqu'à neutralisation de l'alcalinité du sucre.

On chauffe le contenu du ballon jusqu'à dissolution du sucre, et on ajoute, à la solution chaude, par petites portions 120 centimètres cubes d'esprit de bois, en agitant continuellement. On laisse refroidir la solution, on ajoute de l'esprit de bois jusqu'au trait marquant 150 centimètres cubes, on jette dans le ballon une petite quantité de sucre en poudre et on l'agite, avec intervalles, pendant une heure. Après addition de 10 à 11 centimètres cubes d'esprit de bois (pour remplacer le volume du sucre séparé), on filtre la solution rendue homogène par l'agitation et on procède ensuite comme il a été décrit dans le paragraphe A.

La valeur trouvée, multipliée par 5, donne la teneur en raffinose du sucre.

c) *Mélasses.*

On introduit 12 grammes de mélasse dans un ballon gradué d'une contenance de 150 centimètres cubes, on ajoute 12 centimètres cubes d'eau et la quantité de solution d'alun potassique, nécessaire pour neutraliser le mélange. On fait dissoudre la mélasse, on ajoute de l'esprit de bois jusqu'au trait marquant 150 centimètres cubes, on agite, on filtre, et, avec 100 centimètres cubes de la portion filtrée on procède comme dans A.

La valeur trouvée, multipliée par 12.5, indique la teneur en raffinose de la mélasse.

---

(1) La quantité d'alun à ajouter est différente. Le but principal est de neutraliser la réaction alcaline du sucre. L'addition d'alun offre encore cet avantage que les sulfates précipités entraînent une portion considérable de matières colorantes du produit. Pour cette raison, l'emploi de ce moyen est surtout utile dans le cas de produits secondaires et de mélasses.

REVUE INDUSTRIELLE ET BREVETS DIVERS

Brevet P n° 3945.

Inscrit le 6 novembre 1888. — Exposé le 4 mars 1889.

Procédé pour désulfurer les minerais et autres produits sulfurés.

Par O.-B. PECK, à Chicago.

Objet du brevet :

Procédé pour désulfurer des minerais ou d'autres produits analogues consistant à soumettre ces substances à l'état de fusion à l'action de la force centrifuge, de manière que cette force, qui tend à séparer les éléments en vertu de la différence de leurs poids spécifiques, surmonte l'attraction chimique qui tient ces éléments en combinaison. (*Sic.*)

Description :

Comme exemple du nouveau procédé de désulfuration, nous prendrons les minerais de fer ou de cuivre sulfurés. Le cuivre et le fer ont un poids spécifique environ 4 fois plus fort que le soufre, de telle sorte que si nous prenons le poids spécifique du soufre comme unité, les poids spécifiques du fer et du cuivre sont plus grands de 3 unités. Si maintenant nous supposons que l'affinité de ces métaux pour le soufre est exprimée par 900 unités, cette force est 300 fois aussi grande que celle qui tend à séparer ces éléments en raison de la différence des poids spécifiques.

En faisant agir la force centrifuge sur les minerais fondus, l'affinité chimique n'augmente pas, tandis que la force centrifuge croît comme le carré du nombre de tours. Il s'ensuit qu'en imprimant à l'appareil une vitesse suffisante on développe une force qui peut surpasser les 900 unités d'attraction chimique. A ce moment les éléments fer, cuivre et soufre se séparent. On les recueille soit à l'état liquide, soit après refroidissement, en ayant soin, dans ce cas, de maintenir l'appareil en mouvement jusqu'après la solidification des divers éléments (1).

Brevet T n° 2275.

Inscrit le 24 septembre 1888. — Exposé le 28 mars 1889.

Alliages de manganèse.

Par O.-M. THOWLES, à New-York.

Objet du brevet :

Emploi du fer manganésé pour préparer des alliages de manganèse avec le cuivre, le nickel, le zinc ou l'étain, en ajoutant à la charge du quartz et un fondant convenable, de manière que la plus grande partie du fer passe dans les scories.

Description :

Nous faisons fondre un mélange de ferro-manganèse avec le métal que nous voulons allier au manganèse, avec du quartz et un fondant. Les substances forment une scorie avec le fer, tandis que le manganèse forme avec le métal en présence un alliage à peu près exempt de fer.

(1) Voilà un brevet excentrique qui ne ment pas à son origine.

Voici les proportions que nous employons dans la pratique :

Ferromanganèse à 65 pour 100 environ de Mn	10	parties.
Quartz pulvérisé ou sable fin peu ferrugineux	3	—
Cryolithe	1	—
Cuivre (zinc, étain ou alliage)	10	— ou plus.

On fond soit dans un creuset, soit dans un four à flamme faiblement réductrice. La scorie se sépare bien de la masse fondue.

Brevet K n° 6694.

Inscrit le 11 janvier 1889. — Exposé le 18 mars 1889.

Méthode pour préparer le nickel pur à l'aide du nickel commercial et de ses sels.

Par le docteur G. Kruss, à Munich.

Objet du brevet :

Procédé pour séparer le nickel commercial ou ses sels en nickel ou sels de nickel purs et en l'élément qui a été désigné par x ou en ses sels :

1° En traitant les solutions des sels de nickel par de l'oxalate d'ammonium ammoniacal;

2° En fondant la solution concentrée après en avoir éliminé l'acide oxalique avec un excès de soude caustique;

3° En reprenant par un acide minéral ou par l'acide acétique l'hydroxyle qui est resté insoluble dans le traitement à l'alcali fondant, et le traitant à chaud par la soude caustique ou par un oxalate soluble, en présence d'acides organiques capables d'empêcher la précipitation de l'alumine par les alcalis fixes;

4° En traitant le mélange de Ni et x ou de leurs sels par un métal plus électropositif que le nickel, finement divisé.

Description :

Le nickel, d'après les recherches de l'auteur, n'est pas un corps simple, mais un alliage contenant environ 98 pour 100 d'un métal dont les propriétés sont à peu près celles que l'on attribue au nickel; toutefois ce nickel pur, que nous désignerons par le symbole « Ni », se rapproche davantage, par plusieurs caractères, des métaux nobles; les 2 pour 100 de différence sont formés par un métal, dont les propriétés à l'état libre et en combinaison, s'écartent sensiblement de celles du nickel; nous le désignerons provisoirement par le symbole x.

Si l'on a affaire à des alliages « Ni » $+ x$ riches en ce dernier élément, ou à leurs sels, soit qu'on obtienne ceux-ci directement par la dissolution de certains nickels du commerce ou comme résidus de traitement de ces nickels, soit qu'on les prépare en enrichissant en x les sels des nickels commerciaux, on sépare « Ni » de x en traitant la solution saline neutre par l'oxalate d'ammonium ammoniacal jusqu'à redissolution du précipité formé dès l'abord. En continuant à ajouter par petites portions du même réactif, l'oxalate basique de x se sépare.

La liqueur surnageante, colorée en bleu foncé, est évaporée à siccité et le résidu fortement calciné, est repris par une quantité d'acide chlorhydrique exactement suffisante pour le redissoudre. Dans cette solution chlorhydrique concentrée et chauffée, on dissout jusqu'à 4-5 fois de son poids de soude caustique solide et l'on pousse la température au point de fusion de l'alcali.

Après refroidissement, la masse concassée est reprise par l'eau froide; il faut prendre soin que la température du mélange, durant cette dissolution, ne s'élève pas au-dessus de 10° centigrades; on ajoute la glace nécessaire. Dans ces circonstances, la combi-

naison sodique de l'oxyde x se dissout, tandis que l'oxyde de « Ni » se dépose à un état approchant de la pureté. Pour l'obtenir parfaitement pur, après quelques lavages par décantation, on le dissout dans un acide minéral faible ou dans l'acide acétique, on ajoute un acide organique capable d'empêcher la précipitation de l'alumine par les alcalis, tel que l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, etc., et l'on précipite « Ni » soit sous forme d'oxyde, par la soude caustique à chaud, soit à l'état d'oxalate, en ajoutant un oxalate soluble, par exemple de l'oxalate d'ammonium et chauffant.

De la sorte x reste entièrement dissous, soit sous forme d'hydroxyde dans la liqueur alcaline, soit à l'état d'oxalate, la plus grande partie de cet élément ayant été éliminée déjà par les opérations précédentes (oxalate; fusion à l'alcali).

On peut arriver au même résultat en traitant les dissolutions du nickel commercial ou de ses sels, ou les liqueurs de « Ni » déjà purifiées par concentration à l'aide d'un des procédés susindiqués, par un métal plus électropositif que le nickel.

On prendra, par exemple, une dissolution de sulfate, de chlorure ou de nitrate de nickel, chauffée et on y introduira de la poudre de zinc ou du zinc en minces tournures. Celui-ci se dissout rapidement tandis que la liqueur se décolore et que le nickel métallique se dépose. Les sels de x ne se réduisent pas dans ces conditions et restent en dissolution.

Si les produits que l'on veut traiter sont peu chargés de l'élément x, on en extraira le nickel pur « Ni » en les soumettant à l'une ou aux deux opérations décrites en dernier lieu.

Brevet F n° 3760.

Inscrit le 21 août 1888. — Exposé le 14 mars 1889.

Alliages d'aluminium par précipitation galvanique.

Par Rich. Falk et A. Schaag, à Berlin.

Objet du brevet :

1° Préparation d'un précipité galvanique d'alliage d'aluminium consistant à ajouter à un bain d'aluminium alcalin, que l'on concentre au plus haut degré en y dissolvant de l'aluminium métallique, un acide organique non volatil, comme l'acide citrique ou tartrique, à y incorporer le métal qu'on veut allier à l'aluminium, cuivre, or, argent, étain, zinc, soit sous forme de dérivé cyanhydrique, soit à l'état de métal servant de rhéophore positif, enfin à rendre le bain plus conducteur en y dissolvant un nitrate ou un phosphate alcalin.

2° Emploi d'une cloison poreuse pour séparer l'anode, formée par le métal qui doit se déposer allié à l'aluminium, d'avec la portion principale de l'électrolyte.

Description :

Soit à préparer un alliage cuivre-aluminium.

Pour obtenir une solution aussi concentrée que possible d'oxyde d'aluminium dans l'alcali, nous dissolvons de l'hydrate aluminique dans un acide quelconque, sulfurique, chlorhydrique, acétique, oxalique, citrique ou tartrique, et nous chargeons le bain en y faisant dissoudre encore de l'aluminium métallique jusqu'à refus, avec ou sans l'intervention du courant électrique.

A cette dissolution, nous ajoutons, si nous n'en avons pas fait usage déjà, de l'acide citrique ou tartrique, dans le but d'empêcher la précipitation de l'alumine lors de la neutralisation par l'alcali.

Pour neutraliser, nous prenons un hydrate ou carbonate alcalin, potasse, soude ou ammoniaque, et nous augmentons la conductibilité du bain en ajoutant encore un nitrate, phosphate ou borate alcalin.

D'un autre côté, nous dissolvons jusqu'à refus un sel de cuivre tel que le sulfate,

nitrate, chlorure, acétate, sous-carbonate, carbonate, oxyde, cyanure, etc., dans une solution concentrée de cyanure de potassium ou de sodium, alcalinisée par l'ammoniaque ou par un carbonate alcalin.

La solution alcaline de cuivre est mélangée avec le double de son poids environ de la liqueur aluminique ci-dessus, et, pour 100 litres de ce mélange, on ajoute encore 1 kilogramme environ de nitrate ou de phosphate de potassium, de sodium ou d'ammonium.

En soumettant cette liqueur à l'électrolyse, avec une anode en cuivre, on obtient un alliage d'aluminium et de cuivre, dont la couleur fonce de plus en plus, au fur et à mesure que le dépôt s'enrichit en ce dernier métal. Afin d'obtenir un alliage en proportions à peu près constantes, lorsque l'on reconnaît à la coloration du dépôt que le point convenable est atteint, il faut éloigner l'anode de cuivre ou mieux affaiblir et régler son action. Dans ce but, on isole l'anode au moyen d'une cloison ou cellule poreuse qui plonge dans le bain. L'intervalle entre la plaque de cuivre et les parois doit naturellement être rempli avec un liquide conducteur, soit avec le bain lui-même, soit avec la solution de cyanure de cuivre.

On arrive de cette manière à ne dissoudre de cuivre dans le bain, par diffusion à travers la cloison poreuse, que juste autant qu'il en faut pour maintenir la composition de l'électrolyte et régler par suite les proportions de l'alliage qui se sépare.

Afin d'atteindre le même résultat quant à la proportion d'aluminium, on ajoute de temps à autre au bain en cours d'électrolyse, une quantité convenable d'un sel d'aluminium.

On peut se dispenser d'ajouter au bain d'alumine une solution cuivrique et se contenter d'apporter ce métal comme tel sous forme d'anode; dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter à la solution d'alumine préparée comme ci-dessus, un excès d'alcali caustique ou carbonaté.

Brevet B n° 8936.

Inscrit le 18 septembre 1888. — Exposé le 11 mars 1889.

Alliages d'aluminium avec d'autres métaux.

Par W.-A. Baldwin, à New-York.

Objet du brevet :

Procédé pour allier l'aluminium à d'autres métaux, consistant à couler un métal à l'état liquide sur un mélange d'argile ou d'une autre substance aluminique et de charbon ou d'un autre corps carboné.

Description :

Le composé aluminique, argile, kaolin, corindon ou bauxite, finement pulvérisé, est mélangé à du charbon, du coke, ou tout autre variété de carbone plus ou moins hydrogéné, également en poudre fine. On ajoute une certaine proportion de sel marin, de façon à avoir, par exemple :

Argile	1 partie.
Charbon de bois	1/4 —
Chlorure de sodium	3 parties.

Mais il est bien entendu que ces quantités peuvent varier dans les limites les plus étendues suivant la quantité d'aluminium que l'on veut combiner au métal, suivant la nature du composé aluminique ou du charbon employé. L'expérience peut seule indiquer les rapports convenables pour chaque qualité de matière première.

Ce mélange est disposé dans un creuset ou dans un récipient approprié, dans lequel on coule le métal qu'on veut allier à l'aluminium. Pour 5 parties du mélange ci-dessus, on prendra par exemple 100 parties du métal, cuivre, zinc, etc. Au contact du métal

liquide, le mélange ci-dessus est décomposé avec mise en liberté d'une certaine quantité d'aluminium qui, en raison de son affinité pour les métaux, se dissout aussitôt dans la masse fondue, formant ainsi un alliage à 1/4, 1/2 pour 100 environ d'aluminium, assez riche dans la généralité des cas pour le but qu'on se propose.

Brevet O n° 1098.

Inscrit le 3 décembre 1888. — Exposé le 28 mars 1889.

Procédé pour préparer des alliages non magnétiques de chrome et de nickel.

Par H. Ostermann, à Genève.

Objet du brevet :

Procédé pour rendre le nickel ou les alliages de nickel non magnétiques en les fondant avec du chrome.

Description :

Nous avons réussi à obtenir du nickel pur ou des alliages de nickel avec l'or, le platine ou les métaux de la mine de platine, dépourvus de toutes propriétés magnétiques, en fondant ces métaux ou alliages avec du chrome.

La présence du chrome n'augmente pas la dilatation linéaire des alliages ; elle diminue sensiblement leur poids spécifique. On peut, avec des proportions convenables, obtenir des alliages propres à remplacer, dans la construction de certaines pièces de mécanique, le fer ou l'acier.

Des alliages de chrome-nickel additionnés de quelques centièmes d'or, de platine ou d'autres métaux nobles de la mine de platine, jouissent de plus d'une élasticité et d'une dureté très grandes.

De même que l'or, le platine, etc., ou le manganèse, en petites proportions, exaltent la dureté et l'élasticité des alliages, on peut améliorer les qualités des alliages nickel-chrome, les rendre plus faciles à limer, à percer, à tourner, etc., en y ajoutant de petites quantités de plomb, d'étain, de cuivre ou de zinc, sans pour cela augmenter le coefficient de dilatation.

Comme exemple d'un semblable alliage, nous indiquerons les proportions suivantes :

Nickel	80 parties.
Chrome	15 —
Platine	4 —
Plomb	0.6 —
Étain	0.2 —
Zinc	0.2 —

Nous avons constaté qu'à 3 pour 100 de chrome le pouvoir magnétique du nickel est sensiblement diminué, et qu'entre 6 et 10 pour 100 il est entièrement annulé.

Brevet G n° 5309.

Inscrit le 7 mars 1889. — Exposé le 1er avril 1889.

Procédé pour préparer l'aluminium.

Par Ludwig Grabau, à Hannover.

Objet du brevet :

Procédé pour extraire l'aluminium de son sulfate :

1° En transformant ce sel en fluorure au moyen du spath fluor ou de la cryolithe ;

2° En réduisant le fluorure d'aluminium obtenu suivant le § 1 par la moitié environ

de la quantité de métal alcalin théoriquement nécessaire, le reste du fluorure d'aluminium se retrouvant ainsi combiné au fluorure alcalin sous forme de cryolithe qui rentre en fabrication pour décomposer une nouvelle quantité de sulfate d'aluminium.

Description :

En traitant par du fluorure de calcium finement pulvérisé une solution chaude de sulfate d'alumine, la plus grande partie de l'acide sulfurique combiné à l'alumine se sépare sous forme de gypse insoluble, tandis qu'il se forme une quantité équivalente de fluorure d'aluminium.

Après séparation du sulfate de chaux et de l'excès de spath fluor, il reste en dissolution un sel particulier, combinaison de fluorure et de sulfate d'aluminium.

On concentre la liqueur et on y ajoute une quantité de fluorure alcalin ou de cryolithe, telle que le fluorure alcalin en présence soit équivalent à l'acide sulfurique contenu dans le fluo-sulfate préparé comme ci-dessus.

On calcine le produit desséché et on extrait à l'eau. La portion insoluble forme le fluorure d'aluminium, matière première industrielle de la préparation du métal.

Ce fluorure est chauffé avec la moitié environ du métal alcalin, sodium ou potassium, théoriquement nécessaire pour déplacer l'aluminium de son fluorure ; on obtient donc finalement de l'aluminium avec une scorie de fluorure double d'alumine et de sodium, c'est-à-dire de cryolithe. Celle-ci suffit pour les besoins d'une opération ultérieure, de telle sorte qu'on n'emploie comme matière première fluorée, pour la préparation de l'aluminium, que le fluorure de chaux qu'on associe à un sel d'aluminium très bon marché au lieu d'user de la cryolithe naturelle qui coûte relativement cher. La dépense du métal alcalin subsiste toujours quoique bien réduite par les procédés de préparation actuels du sodium.

Brevet C n° 2780.

Inscrit le 21 décembre 1888. — Exposé le 7 mars 1889.

Perfectionnement dans la préparation du nitrate d'ammonium au moyen du sulfate de la même base et du nitrate de baryum.

Par Eugène Carez, à Bruxelles.

Objet du brevet :

Préparation de nitrate d'ammonium par double décomposition du sulfate avec le nitrate de baryum obtenu en traitant le produit de réduction du sulfate de baryum par du soufre, pour obtenir des lessives exemptes d'hydrate d'oxyde de baryum, que l'on fait agir sur du nitrate de sodium.

Description :

En calcinant du sulfate de baryte naturel, spath pesant, avec une quantité convenable de charbon et d'huile de schiste, on obtient un sulfure de baryum brut qui, dissous dans l'eau, donne une liqueur de sulfure et de sulfhydrate de baryum, mélangée d'hydrate de baryum. En faisant bouillir ces lessives avec du soufre, l'hydrate se transforme également en sulfure.

Si on les traite maintenant, à chaud, par une quantité de nitrate de sodium, salpêtre du Chili, correspondante à la proportion de baryte tenue en dissolution, il se forme une double décomposition, favorisée par la faible solubilité du nitrate de baryum à froid, tandis que les sulfures, sulfhydrates ou polysulfures alcalins sont extrêmement solubles. On fait bouillir un instant la liqueur puis on laisse refroidir ; le nitrate de baryum cristallise ; on le sépare et on le purifie au besoin par de nouvelles cristallisations, puis on le recueille, on l'essore et on le lave avec un peu d'eau froide.

On fait agir le nitrate de baryum ainsi obtenu sur du sulfate d'ammonium et l'on obtient ainsi, par une nouvelle double décomposition, du sulfate de baryum insoluble,

qui retourne en traitement, et du nitrate d'ammonium que l'on sépare par cristallisation.

Le nitrate d'ammonium ainsi obtenu est quasi pur, neutre et exempt de chlorure.

Brevet C n° 2751.

Inscrit le 30 avril 1888. — Exposé le 11 avril 1889.

Perfectionnements dans la préparation de la soude à l'ammoniaque.

Par C.-Fr. Claus, H.-L. Sulman et E.-E. Berry, à Londres.

Objets du brevet :

1° Préparation de carbonate de sodium en faisant agir sur le chlorure de sodium solide un grand excès de liqueur saturée de sesquicarbonate ou de bicarbonate d'ammonium, en présence d'acide carbonique sous pression. Le bicarbonate de sodium formé est lavé par de nouvelles quantités de la même liqueur et débarrassé ainsi du chlorure de sodium. Les liqueurs employées à ce lavage agissent à leur tour sur du chlorure de sodium solide. Toutes ces opérations s'effectuent simultanément et méthodiquement dans une batterie de récipients chargés de sel marin.

2° Séparation du sel de soude d'avec le bicarbonate d'ammoniaque par distillation dans des appareils permettant de recueillir les sels ammoniacaux et l'acide carbonique qui se dégagent.

3° L'emploi, pour cette fabrication, d'une série de récipients chargés avec du sel marin solide, la liqueur de carbonate ammoniacal circulant du premier au second, du second au troisième, et ainsi de suite.

Description :

La différence essentielle de ce procédé avec celui qui est employé par Solvay consiste dans l'emploi, non d'eaux chargées de sel marin, mais de sel à l'état sec. La décomposition, au lieu de s'opérer dans un appareil (colonne de Solvay), a lieu méthodiquement dans une batterie de récipients, dont chacun à son tour devient tête de file et reçoit la liqueur fraîche de carbonate ammoniacal.

Les appareils ne présentent d'ailleurs aucune disposition nouvelle qu'il nous ait paru intéressant de reproduire par le dessin.

Brevet D n° 3354.

Inscrit le 7 mars 1888. — Exposé le 14 mars 1889.

Procédé pour préparer de l'acide chlorhydrique et du chlore.

Par la Société Daguin et Ce, à Paris.

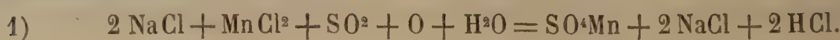
Objet du brevet :

Procédé pour la préparation du chlore et de l'acide chlorhydrique caractérisé par la présence d'un agent de transport de l'oxygène, savoir un oxyde ou chlorure de métal lourd, — manganèse, fer, cuivre ou étain, — dans l'action de l'acide sulfureux et de l'oxygène ou de l'air sur un chlorure, tel que chlorure de sodium, de potassium, de magnésium, de baryum, de strontium ou de calcium, éventuellement après avoir transformé l'un de ces sels en un autre plus aisément décomposable, par exemple le chlorure de baryum ou celui de strontium en chlorure de magnésium.

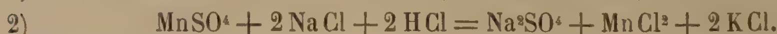
Description :

Dans une solution bouillante de sel marin et de chlorure de magnésium, on envoie

du gaz sulfureux et de l'air. On peut exprimer la réaction qui se passe par les deux schémas suivants :



1) $2\,NaCl + MnCl^2 + SO^2 + O + H^2O = SO^4Mn + 2\,NaCl + 2\,HCl.$



2) $MnSO^4 + 2\,NaCl + 2\,HCl = Na^2SO^4 + MnCl^2 + 2\,KCl.$

Comme on le voit, le chlorure de manganèse se retrouve comme tel à la fin de cette réaction, il se régénère à chaque instant, et, c'est là un point très important du procédé, comme il n'exerce qu'une sorte d'action de présence, il peut être employé en quantité relativement petite, etc.

Toutes ces réactions sont connues; nous nous dispensons pour cela de donner la suite de cette description.

Brevet M n° 5618.

Inscrit le 31 janvier 1888. — Exposé le 21 mars 1889.

Procédé pour préparer des sels doubles au moyen des phénates de mercure et des sels mercureux ou mercuriques.

Par E. Merk, à Darmstadt.

Objet du brevet :

Préparation de sels doubles au moyen des combinaisons du mercure avec le phénol, le thymol, le naphtol, la résorcine, le phénol tribromé, la phloroglucine et un autre sel de mercure employé en liqueur acidulée.

Description :

Dans une solution chaude et fortement acide de nitrate de mercure (1), on ajoute, par petites portions, une solution également chaude de thymol dans un alcali. On agite pour hâter la redissolution du précipité jaune qui se forme à chaque fois. Lorsque ce précipité ne se redissout plus que lentement, on ajoute encore avec précaution quelques gouttes de solution alcaline de thymol, de façon à obtenir un trouble léger mais persistant.

Par le refroidissement, la liqueur se prend en un feutré de cristaux aiguillés, incolores, combinaison double du thymolate de mercure avec le nitrate du même métal.

Ce sel est assez soluble dans l'eau chaude alcaline ; par addition d'un acide, il s'en sépare inaltéré. On le purifie par cristallisation dans une lessive de soude étendue.

Brevet R n° 4858.

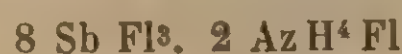
Inscrit le 14 juillet 1888. — Exposé le 7 mars 1889.

Préparation de fluorures d'antimoine doubles.

Par le docteur A. von Rad et G. Hauser, à Augsburg.

Objet du brevet :

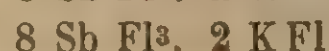
Préparation des fluorures d'antimoine doubles :



$8\,Sb\,Fl^3.\ 2\,AzH^4Fl$



$8\,Sb\,Fl^3.\ 2\,Na\,Fl$



$8\,Sb\,Fl^3.\ 2\,KFl$

en faisant dissoudre dans de l'acide fluorhydrique de l'oxyde d'antimoine et du phosphate d'ammonium, de sodium ou de potassium, dans les proportions indiquées par les formules ci-dessus.

---

(1) Il s'agit probablement du nitrate mercureux.

Description :

L'oxyde d'antimoine se dissout dans l'acide fluorhydrique aqueux chaud. Si l'on ajoute à une semblable dissolution une liqueur saturée de phosphate d'ammonium, de sodium ou de potassium, et que l'on concentre la liqueur, il cristallise par le refroidissement des fluorures doubles d'antimoine et d'alcali, tandis que l'acide phosphorique reste dissous.

Cette réaction, due au déplacement de l'acide phosphorique par l'acide fluorhydrique, se fait surtout nettement lorsqu'on dissout le phosphate alcalin dans l'acide fluorhydrique avant l'oxyde d'antimoine.

Les proportions convenables, indiquées d'ailleurs par la composition du sel à produire, sont :

Phosphate d'ammonium (bibasique)..................	132 parties.
Acide fluorhydrique à 50 pour 100....................	1040 —
Oxyde d'antimoine................................	1168 —

La cristallisation se produit dès que la liqueur se refroidit. On concentre les eaux mères jusqu'à nouvelle cristallisation et ainsi de suite jusqu'à une dernière liqueur très riche en acide phosphorique.

Le sel $8\,SbFl^3, 2\,AzH^4Fl$ contient 77,5 pour 100 d'oxyde d'antimoine. Il se dissout sans résidu dans les 2/3 de son poids d'eau à la température ordinaire. A l'état sec il est inaltérable à l'air.

On obtient de même les fluorures doubles sodique et potassique, dont la teneur en oxyde d'antimoine est réciproquement de 73,3 et 71,9 pour 100.

Ces sels, notamment le fluorure double d'antimoine et d'ammonium, de la formule $8\,SbFl^3, 2\,AzH^4Cl$, surpassent toutes les préparations antimoniales actuellement en usage dans la teinture et dans l'impression par leur teneur en oxyde d'antimoine, leur solubilité dans l'eau, la facilité avec laquelle ils cristallisent, enfin leur stabilité. Ils se distinguent, d'ailleurs, par leur mode de préparation et par leur constitution des fluorures doubles d'antimoine et des métaux alcalins qui se trouvent aujourd'hui dans le commerce.

Brevet W n° 5625.

Inscrit le 14 septembre 1888. — Exposé le 21 mars 1889.

Perfectionnement dans la préparation du carbonate de baryum à l'aide du sulfate de baryum, par le moyen de sirop de sucre et de mélasses, d'après le brevet n° 41154.

Addition audit brevet.

Par le docteur B. Wakenroder, à Cöthen.

Objets du brevet :

1° Préparation du carbonate de baryum en décomposant, par le gaz carbonique, le saccharate de baryum formé en additionnant un sirop de sucre ou de mélasse de quantités équivalentes de sulfure ou de sulfhydrate de baryum et d'hydrate de potassium ou de sodium.

2° L'évaporation et la carbonisation ou calcination non seulement des lessives de sulfhydrate et de sulfure de baryum, mais encore de lessives analogues des sulfures de strontium, de potassium ou de sodium, avec des mélasses ou résidus incristallisables de la sucrerie et de la raffinerie, pour obtenir les carbonates correspondants par l'action du gaz carbonique humide qui se dégage dans ces circonstances.

Description :

1) *Préparation du carbonate de baryum par la saturation du saccharate de baryum.*

La masse obtenue en calcinant à l'abri de l'air du spath pesant avec du charbon donne, lorsqu'on la lessive avec de l'eau, une solution de sulfure de baryum que l'on peut envisager comme un mélange de sulfhydrate BaS^2H^2 et d'hydrate de baryum BaO^2H^2. Par suite, lorsqu'on traite cette liqueur par un sirop de sucre, on n'obtient sous forme de saccharate que la quantité de baryum correspondant à l'hydrate.

On peut rendre disponible pour la formation de saccharate la deuxième portion de la terre alcaline en ajoutant à la liqueur une quantité équivalente d'alcali caustique. Dans ces conditions, toute la baryte se trouve séparée sous forme de saccharate insoluble et il reste dans les eaux mères du sulfhydrate alcalin avec les substances organiques non-sucre des mélasses.

Le saccharate de baryum, comme on sait, est entièrement dédoublé à la carbonatation en sucre et carbonate. Celui-ci contient donc la totalité de la baryte obtenue en lessivant le sulfure.

Le procédé s'applique comme il suit dans l'industrie :

La masse provenant de la calcination du spath pesant avec le charbon est reprise soit par l'eau, soit, tout de suite, par l'eau contenant une quantité équivalente de soude ou de potasse caustique. Après ébullition, on laisse refroidir et on décante. Au point de vue de son action sur le sucre des mélasses, cette liqueur peut être considérée comme une dissolution d'hydrate de baryte et de sulfure alcalin.

On la fait bouillir avec une dose de mélasse contenant une quantité de sucre équivalente à la baryte ; le saccharate se sépare aussitôt. On le recueille et on le turbine.

Les liqueurs mères sont évaporées à siccité et le résidu calciné ou carbonisé en vase clos fournit, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, de l'alcali carbonaté ne contenant que de petites quantités de sulfates et de chlorures. Le résidu de la dissolution dans l'eau du produit calciné est formé d'un peu de charbon, de petites quantités de silice, de fer, d'alumine et de baryte.

Les pertes de fabrication de l'alcali, soude ou potasse, sont amplement couvertes par l'alcali provenant de la calcination du résidu de mélasse, de telle sorte que la même quantité d'alcali sert presque indéfiniment. Après caustification, la liqueur est employée à dissoudre de nouveau sulfure de baryum.

On peut aussi ajouter la liqueur caustique à la lessive du sulfure brut par l'eau pure. On peut encore ajouter l'alcali caustique à la dissolution de mélasse préalablement traitée par le sulfure de baryum.

Le saccharate de baryte formé contient, nous l'avons dit, la totalité du baryum contenu dans le sulfure mis en œuvre. On le traite, de la manière usuelle, par le gaz carbonique et on sépare le carbonate de baryum du jus sucré au moyen du filtre-presse.

2) *Préparation des carbonates de baryum, de strontium, de potassium ou de sodium au moyen des sulfures correspondants, sans l'intermédiaire des saccharates, par l'évaporation, la calcination ou la carbonisation avec des mélasses ou résidus de mélasses.*

En évaporant à sec, avec des mélasses ou résidus de sucreries, les lessives de sulfures de baryum, de strontium, de potassium ou de sodium obtenues par la réduction, suivant le procédé connu, du spath pesant, de la célestine, des sulfates de potassium ou de sodium, puis calcinant dans un four à flamme, on obtient directement les carbonates correspondants.

La masse, plus ou moins chargée de charbon, fournit par lixiviation les carbonates de baryum ou de strontium insolubles ou les carbonates alcalins en dissolution.

Le degré de pureté de ces produits dépend avant tout de la nature de la mélasse employée. Car, tandis que les carbonates de baryum ou de strontium obtenus en calcinant les sulfures avec du sucre pur, sont eux-mêmes purs, comme l'ont montré quelques

opérations d'essais, les mêmes produits, calcinés avec des mélasses, ont été trouvés toujours plus ou moins chargés de silicates, de sulfates, chlorures, oxyde de fer, alumine, etc.

Sous déduction de la teneur variable en charbon et de l'humidité, les carbonates de baryum ou de strontium obtenus ainsi, en grand, sont à 95 pour 100 purs en moyenne.

La potasse obtenue de la même manière est à 95 pour 100 environ de carbonate de potassium, la soude à 92 pour 100 de carbonate de sodium, en comprenant dans l'un et l'autre cas l'alcali différent qui accompagne la soude ou la potasse ainsi produites et qui provient de la décomposition de la mélasse.

Brevet M n° 5445.

Inscrit le 24 octobre 1888. — Exposé le 21 mars 1889.

Procédé pour l'osmose des sels de potassium et de sodium contenus dans les jus sucrés, employé concurremment avec un procédé de précipitation chimique et avec l'électrolyse.

Par J. Marx, à Ulm.

Objet du brevet :

1) Procédé pour séparer un ou plusieurs des constituants d'un mélange par l'osmose, notamment :

Pour séparer le chlorure de magnésium de la carnallite ou les sels alcalins des jus de betteraves ou des mélasses,

Consistant à soumettre les dissolutions à l'osmose et à insolubiliser ou à neutraliser les composés qui diffusent, dans le cas du chlorure de magnésium par la chaux, dans le cas des jus sucrés par la baryte, de façon à empêcher que le liquide, dans lequel le chlorure de magnésium ou les sels alcalins viennent se diffuser, s'en charge de telle manière que l'osmose cesse de se produire.

2) Procédé mettant à profit les propriétés osmotiques des membranes pour empêcher, dans l'électrolyse des sels comme les chlorures alcalins, les constituants séparés par le courant électrique de se combiner immédiatement. Le chlore dégagé à l'un des pôles, séparé par l'osmose, est réuni avec l'alcali caustique formé au pôle opposé et séparé de même du bain par l'osmose, pour engendrer un hypochlorite qui peut être employé dans le blanchiment ou servir à la préparation de chlorate.

Description :

Plus compliquée encore que l'exposé ci-dessus : faute de la comprendre, nous la passons sous silence.

Brevet B n° 9075.

Inscrit le 17 novembre 1888. — Exposé le 28 février 1889.

Procédé pour préparer un charbon fortement hydrogéné.

Par O. Bowen, A. Tomkuis et J. Cobeldick, à Londres.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer du charbon de bois riche en hydrogène, consistant à soumettre le bois, durant la calcination, à l'action d'un mélange surchauffé d'air et d'hydrogène.

Description :

On calcine du bois ou d'autres matières hydrocarbonées analogues dans un courant d'air mélangé de gaz hydrogène. Dans ces conditions, le charbon absorbe et retient des quantités considérables de gaz hydrogène.

Le mélange gazeux peut être produit dans un appareil quelconque et l'hydrogène préparé de telle façon que l'on voudra. Toutefois, nous trouvons avantageux de l'extraire de l'eau en traitant la vapeur par le fer fortement chauffé.

L'arrivée de l'air est réglée au moyen de robinets ou de soupapes de telle manière que les deux gaz ne se trouvent jamais dans le rapport de 8 à 14 parties d'air pour une partie d'hydrogène, parce qu'entre ces limites le mélange serait explosible.

On modère aussi la température de la carbonisation de manière à ne pas dépasser 290° environ, température insuffisante pour provoquer l'explosion du mélange gazeux.

Brevet H n° 8607.

Inscrit le 24 janvier 1889. — Exposé le 18 mars 1889.

Préparation de l'acide acétique avec les acétates à l'aide du chlorure de magnésium.

Par le docteur Chr. Heinzerling, à Biedenkopf.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer l'acide acétique, consistant à chauffer les acétates avec du chlorure de magnésium avec ou sans courant de vapeur d'eau.

Description :

On traite un acétate alcalin ou alcalino-terreux, ou généralement un acétate quelconque, par une quantité de chlorure de magnésium en liqueur concentrée telle qu'on ait en présence, pour 1 équivalent d'acétate, environ 1 1/4 à 2 équivalents de chlorure de magnésium. On chauffe ce mélange dans des cornues ou dans un appareil à distillation approprié.

Lorsque la distillation de l'acide acétique se ralentit, on envoie au sein du mélange producteur un faible courant de vapeur d'eau qui achève d'entraîner l'acide acétique. Le chlorure de magnésium qui reste peut être employé à la préparation du chlore ou de l'acide chlorhydrique et de la magnésie.

Brevet B n° 9061.

Inscrit le 9 novembre 1888. — Exposé le 21 février 1889.

Procédé pour préparer une composition propre à rendre solubles dans l'eau les huiles essentielles ou autres huiles volatiles.

Par E. Bergmann, à Chemnitz.

Objet du brevet :

1) Procédé pour préparer une composition qui rende soluble à l'eau les essences et éthers, etc., en mélangeant ces substances avec le produit de la réaction des acides concentrés sur les glycérides des acides gras, c'est-à-dire avec une sorte d'huile pour rouge turc ou d'huile tournante préalablement neutralisée ou alcalinisée.

2) Utilisation des compositions obtenues suivant le § 1 ci-dessus comme produit pour la blanchisserie ou comme cosmétique.

Description :

En faisant agir sur les glycérides des acides gras un acide minéral fort comme l'acide sulfurique ou l'acide sulfurique concentré, ces huiles se transforment en produits dont les sels alcalins ou savons sont liquides, transparents et facilement solubles dans l'eau.

Ces savons, notamment ceux d'ammoniaque, non seulement se dissolvent dans l'eau en toutes proportions, mais encore ils jouissent de la propriété de rendre solubles dans

l'eau un grand nombre d'huiles volatiles, d'essences, d'hydrocarbures, etc., tels que l'essence de térébenthine, les huiles volatiles de camphre, de cumin, de zeste de citron, la benzine de pétrole, etc.

Il suffit de neutraliser le produit de l'action de l'acide sulfurique sur une huile, notamment sur l'huile de ricin, par de l'ammoniaque, d'ajouter un excès de ce réactif, qui exalte les propriétés solubilisantes de la préparation, et d'y incorporer les huiles volatiles ou essences que l'on veut rendre solubles à l'eau.

Une semblable composition se mélange en toutes proportions à l'eau, en un liquide clair qui, même après longtemps, ne laisse pas séparer l'huile essentielle dissoute.

MATIÈRES COLORANTES ET MATIÈRES PREMIÈRES POUR LEUR FABRICATION.

Brevet R n° 5068.

Inscrit le 3 décembre 1888. — Exposé le 14 mars 1889.

Procédé de préparation du mercaptol à l'aide de l'éthylemercaptan et de l'acétone.

Par J.-D. Riedel, à Berlin.

Objet du brevet :

Condensation de l'acétone et de l'éthylemercaptan en mercaptol par l'action de l'acide sulfurique plus ou moins concentré.

Description :

Dans une marmite de 300-350 litres, fermée et munie d'un agitateur, on mélange :

Acétone	58 kilogrammes.
Éthylemercaptan	124 —
Acide sulfurique	35 —

L'acide, employé à 66° Baumé, doit être mélangé peu à peu aux autres réactifs, tandis que l'agitateur est mis en mouvement, et il faut rafraîchir la marmite extérieurement pour maintenir son contenu à une température de 25 à 30° au plus.

L'opération dure huit heures environ. Lorsque la condensation est achevée, on ajoute 100 litres d'eau, puis on extrait, par un robinet supérieur, la couche de mercaptol, puis, par un robinet de vidange, l'acide sulfurique dilué, qu'on envoie successivement dans la solution de permanganate de potassium pour l'oxydation.

L'acide sulfurique à 66° peut être remplacé par un acide plus faible; on peut employer l'acide jusqu'à 40° Baumé; il suffit d'en augmenter la proportion.

Brevet B n° 9158.

Inscrit le 18 décembre 1888. — Exposé le 1er avril 1889.

Procédé pour préparer le diéthylemercaptol et une nouvelle sulfone acide dérivée.

Par le docteur E. Baumann, à Freiburg.

Objet du brevet :

1) Procédé pour préparer le diéthylemercaptol par l'action de la diéthylacétone sur le sulfhydrate d'éthylène, en présence d'acide chlorhydrique.

2) Procédé pour transformer le diéthylemercaptol, obtenu suivant le § 1, en diéthylesulfonediéthyleméthane, par le moyen d'agents oxydants.

Description :

Dans un mélange refroidi vers 0°, de :

Sulfhydrate d'éthyle (éthylemercaptan)...............	14 kilogrammes.
Diéthyle acétone..................................	10 —

on envoie à saturation du gaz chlorhydrique sec. La condensation s'achève nettement dans l'espace de quelques heures. En ajoutant de l'eau, le diéthylemercaptol se sépare en couche huileuse que l'on recueille, lave plusieurs fois à l'eau, puis à la soude étendue, sèche sur chlorure de calcium et rectifie dans le vide.

Le produit purifié est incolore, bout à 225-230°; son odeur éthérée est très désagréable.

Pour en préparer la disulfone correspondante, on l'oxyde en solution aqueuse étendue avec acide acétique par le permanganate. On ajoute ce réactif jusqu'à ce que la liqueur cesse de se décolorer.

On évapore à cristallisation, et par le refroidissement la nouvelle disulfone se sépare en feuillets à éclat argenté, fondant à 89°, sans odeur ni saveur, peu soluble dans l'eau froide, bien soluble dans l'eau chaude, l'éther, l'alcool et autres solvants neutres.

Brevet C n° 2734.

Inscrit le 5 novembre 1888. — Exposé le 4 mars 1889.

Procédé pour séparer les acides naphtalinedisulfoniques.

CHEMISCHE FABRIK GRUNAU; LANDSHOFF et MEYER, à Grünau.

Objet du brevet :

Séparation de l'acide α-naphtalinedisulfonique du mélange brut obtenu suivant le procédé d'Ebert et Merz, d'avec l'acide β-naphtalinedisulfonique et d'avec l'acide disulfonique d'Armstrong, qui se forme par l'action de 5 parties d'acide sulfurique à 160° sur 1 partie de naphtaline, sous forme de sels de calcium, par le moyen du sel marin.

Description :

L'acide naphtalinedisulfonique brut, préparé d'après les indications d'Ébert et Merz avec 200 kilogrammes de naphtaline et 1000 kilogrammes d'acide sulfurique anglais, est transformé suivant le procédé connu en sel de calcium. Après séparation des plâtres et, s'il est nécessaire, concentration jusqu'au volume de 3 mètres cubes environ, on ajoute en remuant environ 900 kilogrammes de sel marin, on porte à l'ébullition et l'on filtre chaud. Le sel de l'acide β reste insoluble et est séparé.

Par le refroidissement, la liqueur se prend en une bouillie épaisse d'aiguilles déliées, sel de l'acide α, que l'on recueille et que l'on exprime fortement.

Le sel de l'acide d'Armstrong reste en dissolution dans les liqueurs mères.

On peut encore opérer comme suit : évaporer la solution du sel de chaux brut à un mètre cube, filtrer chaud pour séparer le gypse qui s'est déposé après coup avec le sel de l'acide β, ajouter 200 kilogrammes de sel marin et laisser refroidir. On filtre et l'on presse fortement, et l'on délaye les gâteaux pressés dans 7 à 10 fois leur poids d'eau chaude saturée de sel. Celle-ci peut servir à plusieurs opérations, etc.

Brevet R n° 5110.

Inscrit le 27 décembre 1888. — Exposé le 1er avril 1889.

Procédé pour préparer le para-amidophénétol.

Par J.-D. RIEDEL, à Berlin.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer le para-amidophénétol, consistant à combiner le para-éthoxydiazobenzol avec le benzol, à éthyler l'éthyledioxyazobenzol formé et à scinder le diéthyloxyazobenzol par réduction.

Description :

Nous passons sous silence la préparation de l'azoïque : $C^2H^5O.C^6H^4.Az^2.C^6H^4.OH$, qui s'obtient quantitativement d'après la méthode classique. Ce composé est en petites aiguilles brunes, insolubles dans l'eau, l'ammoniaque et les carbonates alcalins, solubles dans les lessives caustiques, l'alcool, l'acide acétique, l'acétone, l'éther et le chloroforme. Il fond à 104°,5 et sublime sans décomposition.

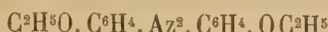
Pour l'éthyler, l'auteur emploie le bromure d'éthyle sous pression; il prend :

Éthyledioxyazobenzol............................	10	kilogrammes.
Alcool..	50	—
Soude caustique solide............................	1.66	—
Bromure d'éthyle.................................	4.6	—

On chauffe pendant six heures à 150°.

Le diéthyledioxyazobenzol cristallise dans l'alcool en feuillets jaunes, brillants, fondant à 156°, sublimables. Il est insoluble dans les lessives caustiques et difficilement soluble dans l'alcool. L'acétone, le chloroforme et l'acide acétique cristallisable le dissolvent bien.

Pour scinder cette molécule symétrique :



$$C^2H^5O.C^6H^4.Az^2.C^6H^4.OC^2H^5$$

et obtenir ainsi le double de la quantité d'amidophénétol dont on est parti, on réduit avec les proportions suivantes :

Diéthyle-dioxy-azobenzol..........................	10	kilogrammes.
Étain...	6	—
Acide chlorhydrique à 20 pour 100................	50	—

Après réaction, on alcalinise le produit et on distille le para-amidophénétol avec un courant de vapeur d'eau surchauffée.

Le para-amidophénétol est employé à la préparation de matières colorantes et de la phénacétine.

Brevet H n° 8433.

Inscrit le 13 novembre 1888. — Exposé le 11 mars 1889.

Procédé pour préparer l'acide para-oxybenzoïque.

Les successeurs du docteur von HEYDEN, à Radebeul, près Dresde.

Objets du brevet :

1) Préparation de l'acide para-oxybenzoïque, consistant à chauffer le salicylate de potassium ou le salicylate basique, en vase clos, à une température de 180° centigrades ou au-dessus.

2) Préparation de l'acide para-oxybenzoïque par l'action du gaz carbonique sur le phénate de potassium, à une température de 180° centigrades ou au-dessus, sous pression.

Description :

Elle est contenue tout entière dans l'exposé ci-dessus. L'acide préparé suivant l'un ou l'autre procédé est déplacé par un acide minéral fort de sa solution aqueuse. Il doit trouver emploi pour la fabrication des matières colorantes.

Brevet B n° 9278.

Inscrit le 31 janvier 1888. — Exposé le 7 mars 1889.

Perfectionnement dans la préparation des méta-amidophénols alkylés.

Addition au brevet 44782.

Par BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Objet du brevet :

Procédé de préparation du méta-amidophénol monométhylé ou mono-éthylé, consistant à fondre avec des alcalis caustiques à 200-220°, l'acide mono-éthyle ou monométhylamidobenzolmonosulfonique.

Description :

C'est le même procédé qui a été appliqué, suivant les indications du brevet principal, à la préparation des méta-amidophénols dialkylés en partant des acides di-éthyle et diméthylamidobenzolmonosulfoniques.

L'acide monométhylamidobenzolsulfonique peut se préparer soit par sulfoconjugaison de la méthylaniline, soit par traitement de l'acide métasulfanilique par les éthers halogènalkylés sous pression.

On prendra, par exemple, 10 kilogrammes de monométhylaniline que l'on traitera par 20 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 23 pour 100 d'anhydride, en ayant soin que la température ne dépasse pas 60°, puis on ajoute, en refroidissant toujours, 30 kilogrammes d'acide à 75 pour 100 d'anhydride. On laisse digérer à 40° environ jusqu'à ce qu'un échantillon se dissolve bien dans l'eau alcaline. On transforme en sel de sodium.

Pour 10 kilogrammes de ce dernier, on prend 25 kilogrammes d'hydrate de potasse et l'on fond autant que possible à l'abri de l'air, à 200-220°.

La fusion est reprise par l'eau, la liqueur acidulée et filtrée, puis sursaturée de sel de soude. On extrait le monométhylamidophénol par la benzine ou l'éther. C'est une huile épaisse, peu soluble dans l'eau froide, bien soluble dans les acides ou les alcalis et dans l'alcool, la benzine et l'éther.

Elle réagit activement avec l'anhydride acétique. Avec l'anhydride phtalique, elle fournit le diméthylerhodamine symétrique.

On obtient exactement de la même manière, en partant de la mono-éthylaniline, le mono-éthyleméta-amidophénol. Celui-ci est en cristaux incolores, pennés, fondant à 62°. Ses caractères sont semblables à ceux de l'homologue méthylé.

Brevet K n° 6473.

Procédé de préparation de couleurs rouges dites « Rosindulines ».

Par KALLE et Ce, à Biebrich.

Objet du brevet :

Préparation de couleurs rouges basiques, dites rosindulines, par l'action de dérivés nitrosés de la diméthyle ou de la diéthyle-α-naphtylamine sur l'aniline ou la paratoluidine.

Description :

En chauffant la nitroso-éthyle-α-naphtylamine, préparée suivant le brevet n° 40379, avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline, O. Fischer et E. Hepp (1) ont obtenu la rosinduline la plus simple : $C^{23}H^{19}Az^{3}$.

---

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 21, p. 2621.

On obtient des colorants de la même classe en remplaçant le dérivé nitrosé de l'α-naphtylaminemono-éthylée par les dérivés correspondants dialkylés.

Comme agent de condensation, on peut remplacer le chlorhydrate d'aniline par d'autres agents, acide benzoïque, chlorure de zinc, de calcium, etc. Enfin, la réaction peut être faite au sein de l'acide acétique cristallisable.

De même on peut préparer des rosindulines dérivées de la paratoluidine, dont les nuances sont un peu plus bleutées que celles du même ordre préparées avec l'aniline.

La réaction caractéristique de ces nouveaux pigments est de se dissoudre en un beau vert mousse dans l'acide sulfurique concentré. Si l'on chauffe cette dissolution, on obtient des acides sulfoniques.

Exemple. — Dans une solution, chauffée à 70-80°, de 10 kilogrammes de chlorhydrate d'aniline dans 30 kilogrammes d'aniline, on introduit, par petites portions, 10 kilogrammes de nitrosodiméthyle-α-naphtylamine. La réaction est complète au bout de 5 à 6 heures. On traite le produit coloré en rouge foncé par l'acide chlorhydrique étendu; le chlorhydrate colorant est dissous par l'alcool et se sépare de cette liqueur en flocons rouges lorsqu'on y verse de l'ammoniaque.

Le dérivé correspondant de la paratoluidine s'obtient de la même manière avec les mêmes proportions de matières mises en œuvre.

Brevet C n° 2401.

Inscrit le 24 septembre 1888. — Exposé le 28 février 1889.

Procédé pour préparer des matières colorantes avec l'acide naphtylamine sulfonique F, préparé d'après notre brevet n° 43740.

Par L. Cassella et Cᵉ, à Francfort.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer une couleur rouge en combinant 1 molécule de tétrazoditolyle avec 2 molécules de l'acide naphtylaminesulfonique F.

Description :

Rien à dire de la préparation de ce dix-millième azoïque. Le produit teint le coton sans mordant, sur bain alcalin, en nuances rouges bleutées. Sur laine, les nuances résistent au foulon. Cette nouvelle matière colorante est caractérisée par la faible solubilité de ses sels dans l'eau. Les sels de calcium et de magnésium sont insolubles dans l'eau bouillante; celui de sodium y est peu soluble. Enfin l'acide colorant libre est insoluble dans l'eau.

Brevet F n° 3826.

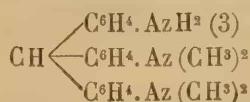
Inscrit le 12 octobre 1888. — Exposé le 1er avril 1889.

Procédé pour préparer des couleurs vertes et vertes-bleues de la série du vert malachite.

Par Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst-sur-Mein.

Objet du brevet :

1) Procédé pour préparer des acides sulfoniques des méta-amidotétralkylediamidotriphénylemétanes, notamment du méta-amidotétraméthylediamidotriphénylemétane :



$$CH \begin{cases} C^6H^4.AzH^2\ (3) \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

du méta-amidotétra-éthylediamidotriphénylemétane, du méta-amidodiméthylediéthyle-

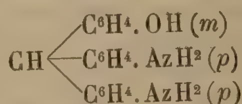
diamidotriphénylemétbane symétrique, le même dérivé disymétrique, les mêmes dérivés diméthyledibenzylé et diéthyledibenzylé, consistant à traiter ces bases par l'acide sulfurique concentré ou fumant.

2) Procédé pour préparer des couleurs acides rouges, consistant à oxyder les acides sulfoniques obtenus suivant le § 1 au moyen de peroxydes : bioxydes de plomb, de manganèse, de baryum, ou d'autres agents analogues.

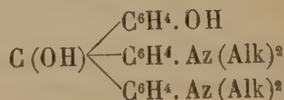
3) Procédé pour préparer les mêmes colorants acides en traitant les carbinols correspondants aux triphénylemétbanes polyamido-alkylés, énumérés au § 1, par l'acide sulfurique concentré ou fumant.

Description :

Dans notre brevet n° 46384 du 18 août 1888, nous avons décrit une série de matières colorantes dérivées du métaoxydiamidotriphénylemétbane :



et nous avons fait ressortir les précieuses propriétés tinctoriales des carbinols tétra-alkylés et sulfoconjugués qui en dérivent :



Ces acides sulfoniques ont été obtenus par la série d'opérations suivantes :

1° Condensation de 1 molécule de métanitrobenzaldéhyde avec 2 molécules d'une amine aromatique tertiaire (1).

2° Réduction de la métanitroleucobase ainsi obtenue en leucobase amidée.

3° Traitement de la méta-amidoleucobase par l'acide nitreux.

4° Sulfoconjugaison de la leucobase hydroxylée et oxydation de l'acide leucosulfonique formé.

Nous avons trouvé qu'on obtient des couleurs rouges acides très intéressantes lorsqu'on sulfoconjugue directement et qu'on oxyde le produit de l'opération 2, c'est-à-dire la méta-amidoleucobase. On peut d'ailleurs intervertir l'ordre des réactions, oxyder d'abord et sulfoconjuguer ensuite la matière colorante basique formée.

Brevet F n° 3913.

Inscrit le 14 décembre 1088. — Exposé le 25 mars 1889.

Procédé de préparation de rhodamines succiniques.

Par Farbenfabriken, anciennement Friedr. Bayer et Ce, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Procédé de préparation de rhodamines succiniques, consistant à faire agir 1 molécule d'acide ou d'anhydride succinique sur 2 molécules de diméthyle ou de di-éthylemétaamidophénol, avec ou sans le concours d'un agent déshydratant comme le chlorure de zinc, l'acide sulfurique, etc.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 12, p. 802.

Description :

On chauffe pendant 3 heures, au bain d'huile, à 170° environ, un mélange de :

Acide ou anhydride succinique	5	kilogrammes.
Méta-oxydiméthylaniline	12	—
Chlorure de zinc sec	2	—

On pulvérise le produit refroidi et on le reprend par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi une magnifique dissolution rouge bleutée. Par le refroidissement, il se sépare des aiguilles brunes de chlorhydrate de la rhodamine succinique.

On obtient de la même manière le dérivé diéthylé, mais son chlorhydrate n'est pas cristallisable comme le précédent et se sépare sous forme d'huile par l'addition de sel marin à la dissolution chlorhydrique. Il donne en teinture une des nuances un peu plus bleutées, mais moins intenses que le dérivé diméthylé.

Brevet N n° 1876.

Inscrit le 20 novembre 1888. — Exposé le 28 mars 1889.

Procédé pour préparer des couleurs jaunes et brunes par l'action de dérivés diazoïques nitrés sur des acides oxycarboniques.

Deuxième addition au brevet n° 44170.

Par FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hoechst-sur-Mein.

Objet du brevet :

1° Matière colorante jaune préparée en combinant le diazodérivé de l'orthonitraniline avec l'acide salicylique.

2° Matières colorantes jaunes ou brunes préparées en combinant le même diazodérivé avec un ou plusieurs acides oxycarboniques dérivés des crésols.

Description :

Rien à relever dans la description, sinon que les auteurs ajoutent à la série des acides oxycarboniques dérivés de la benzine et ses homologues les acides oxynaphtoïques dérivés de l'acide α-naphtoïque.

Brevet L n° 5166.

Inscrit le 19 décembre 1888. — Exposé le 1er avril 1889.

Matières colorantes préparées avec l'acide paranitrotoluolsulfonique.

Addition au brevet n° 46252.

Par A. LEONHARDT et Ce, à Mühlheim.

Objet du brevet :

Modification à la méthode indiquée dans notre brevet principal, pour la préparation de couleurs teignant le coton en nuances jaunes, orangées ou brunes, résistant aux alcalis, consistant à remplacer les substances oxydables énumérées dans ce brevet par les suivantes :

Acide lævulique, xanthogénates, amidophénol, oxydiphénylamine et ses homologues oxyphénylenaphtylamines.

Description :

1° On fait bouillir pendant quelques heures une liqueur préparée avec :

Paranitrotoluolsulfonate de sodium	30 kilogrammes.
Eau	160 litres.
Soude caustique à 40° Baumé	60 kilogrammes.
Acide lævulique	15 —

La matière colorante est déplacée par le sel et l'acide acétique; elle teint en orangé.

2° On opère comme précédemment avec les proportions suivantes :

Paranitrotoluolsulfonate de sodium	40 kilogrammes.
Eau	150 litres.
Soude caustique à 40° Baumé	50 kilogrammes.
Xanthogénate de potassium	20 —

La couleur obtenue teint aussi en orangé.

3° Même mode d'opérer et mêmes proportions que dans l'exemple 2, en remplaçant le xanthogénate par 15 kilogrammes de méta-oxydiphénylamine. Pour précipiter la matière colorante, on ajoute 15 kilogrammes de sel ammoniac, on fait bouillir, on ajoute du sel marin. La couleur obtenue teint en brun.

4° On obtient également un brun en faisant bouillir pendant longtemps :

Nitrotoluolparasulfonate de sodium	25 kilogrammes.
Eau	150 litres.
Amidophénol (?)	5 kilogrammes.
Soude caustique à 40° Baumé	25 —

Traitement comme dans l'exemple 1 ou 3.

Brevet F n° 3776.

Inscrit le 31 août 1888. — Exposé le 1er avril 1889.

Couleurs préparées avec le chlorure de fluorescéine (Rhodamines).

Addition à la demande de brevet n° 3710.

Par Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst-sur-Mein.

Objets du brevet :

1° Procédé de préparation de couleurs par l'action du chlorure de fluorescéine sur les amines suivantes :

Aniline, ortho et paratoluidine;
Xylidine (mélange commercial) et α-métaxylidine, pseudocumidine;
α et β-naphtylamine;
Phénylehydrazine;
Métanitraniline ou métaphénylènediamine.
Monométhyle ou mono-éthylaniline, para-amidodiphénylamine.

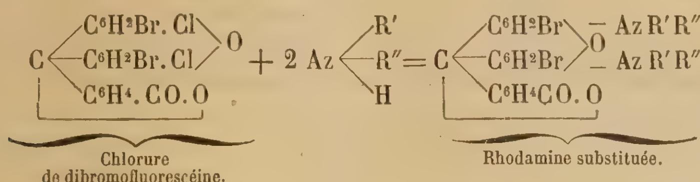
2° Procédé de préparation de couleurs en faisant agir sur la diméthylaniline la diéthylaniline, etc., les chlorures des fluorescéines modifiées par substitution, telles que :

a) La dichlorofluorescéine;
b) La tétrachlorofluorescéine;
c) La tétrabromofluorescéine (éosine).

Description :

De même que le chlorure de fluorescéine se combine avec les amines aromatiques secondaires pour engendrer des colorants de nature basique, on obtient des composés du même groupe en partant des chlorures de fluorescéines substituées, comme les fluo-

rescéines dichlorées, tétrachlorées, dibromées, tétrabromées, etc. La réaction est exprimée par le schéma :



Pour préparer, par exemple, le chlorure de fluorescéine dichlorée, on traite, dans une marmite émaillée avec agitateur et au bain d'huile, 40 parties de fluorescéine dichlorée par 45 parties de perchlorure de phosphore. La réaction se produit bientôt avec dégagement de gaz chlorhydrique. Pour la compléter, on chauffe pendant 4 à 5 heures à 100-110° centigrades.

On traite le produit de la réaction par la soude étendue pour en enlever les composés phosphorés et la dichloro-fluorescéine non transformée. Pour purifier le chlorure formé, on le fait cristalliser dans le toluène, où il est bien soluble à chaud. Ce composé fond à 257°; il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool chaud.

Les rhodamines substituées obtenues en partant des chlorures des fluorescéines substituées sont moins solubles à l'eau que les rhodamines correspondantes non modifiées; leurs nuances sont plus bleutées.

Exemple I. — On chauffe un mélange de :

Chlorure de dichlorofluorescéine	8 parties.
Chlorhydrate de diéthylaniline	5 —
Chaux vive	2.3 —
Ou acétate de sodium sec	6.8 —
Chlorure de zinc	5 —

On peut ajouter un peu d'alcool pour rendre la masse plus fluide. On chauffe pendant 12 heures à 230°.

La fusion est extraite à l'alcool, la liqueur filtrée, l'alcool distillé en grande partie et le résidu repris à plusieurs reprises par une dissolution étendue de sel de soude. Cette liqueur filtrée et acidulée est précipitée par le sel.

Exemple II. — On traite comme ci-dessus, à 210-220°, pendant 1 à 2 heures :

Chlorure de fluorescéine	3.7 parties (1 molécule).
Aniline	1.9 partie (2 molécules).
Chlorure de zinc	3 parties.

On extrait à l'alcool (8 parties) acidulé par l'acide chlorhydrique, ou bien à l'acide sulfurique concentré (6 à 8 parties), chauffé vers 50° centigrades. Lorsqu'on verse ces liqueurs dans l'eau contenant un peu de sel, la matière colorante se précipite. Pour fluidifier la masse à la fusion, on peut ajouter un peu de glycérine.

Les couleurs obtenues ont les nuances suivantes :

Rouges avec le chlorure de fluorescéine et l'orthotoluidine,
Id. la xylidine commerciale,
Id. l'α-métaxylidine,
Id. la pseudo-cumidine.

Rouges violacées avec le même chlorure et l'aniline,
Id. la monométhylaniline,
Id. la monoéthylaniline,
Id. l'α-naphtylamine,
Id. la phénylehydrazine.

Violettes avec le même chlorure et......	la paratoluidine,
Id.	la β-naphtylamine,
Id.	la métaphénylènediamine,
Id.	la paraphénylènediamine.
Bleue avec le même chlorure et........	la paraamidodiphénylamine.

Brevet F n° 3871.

Inscrit le 12 novembre 1888. — Exposé le 1er avril 1889.

Procédé de préparation de couleurs vertes nitrosées.

Par **Farbenfabriken**, anciennement **Friedr. Bayer** et Cie, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Préparation d'un pigment vert par l'action du perchlorure de fer sur l'acide nitroso-salicylique.

Description :

Nous dissolvons du salicylate de sodium dans l'eau et nous ajoutons une quantité équivalente de nitrite de sodium. En ajoutant de l'acide acétique, la formation du nitrosodérivé s'opère en quelques heures sans que l'acide salicylique se précipite. On ajoute maintenant la quantité de perchlorure de fer correspondant à 1/2 molécule d'acide nitrososalicylique; il se produit un précipité brun rouge qui augmente pendant 24 heures et qui représente une laque ou combinaison de fer du composé nitrosé oxydé; on le conserve en pâte pour la teinture de la laine.

Les proportions à employer sont :

Acide salicylique..............................	10 kilogrammes.
Eau..	500 litres.
Alcali (quantité suffisante pour dissoudre)...........	»
Nitrite de sodium..................................	5 kilogrammes.
Perchlorure de fer commercial......................	7.500 —

La matière colorante ainsi obtenue se distingue de toutes celles analogues que l'on connaît aujourd'hui par son intensité très grande, par la solidité des nuances qu'elle communique à la laine mordancée. Elle remplace avec avantage la céruléine.

Brevet F n° 3884.

Inscrit le 24 novembre 1888. — Exposé le 4 mars 1889.

Procédé pour teindre et imprimer avec le jaune coton et le jaune de carbazol.

Par **Farbenfabriken**, anciennement **Fried. Bayer** et Cie, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Procédé pour imprimer et teindre avec les azoïques cotons jaunes suivants :

Jaune de carbazol (acide tétrazocarbazol salicylique).

Jaune coton (obtenu avec le gaz phosgène et l'acide amidobenzolazosalicylique), consistant à incorporer ces pigments à un épaississant neutre avec un sel de chrome et à imprimer ces préparations, ou bien à passer le tissu imprimé dans une dissolution de sel de chrome (acétate), ou bien encore à teindre avec elles le coton préalablement mordancé en chrome.

Description :

L'invention (?) consiste à se servir du chrome comme mordant. La laque formée par cet oxyde avec les matières colorantes ci-dessus est si intimement unie à la fibre qu'elle résiste au bain de savon bouillant. D'un autre côté, elle ne coule pas et les blancs restent bien nets, ce qu'on n'avait pu obtenir jusqu'ici avec les autres laques.

Pour la teinture, on peut indifféremment passer le tissu ou la partie dans la couleur et ensuite dans un bain d'acétate de chrome, ou préparer d'abord en chrome et teindre à la manière ordinaire (1).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 23 avril. — Sur la théorie de la capture des comètes périodiques. Note de M. F. Tisserand.

— Sur le phonographe de M. Edison. Note de M. J. Jansen.

« Au Congrès que l'Association britannique pour l'avancement des sciences tenait à Bath, en septembre dernier, j'ai eu l'occasion d'entendre et d'employer le nouveau phonographe de M. Edison (2).

« Les perfectionnements de l'appareil me parurent si remarquables que j'engageai le représentant de M. Edison, M. le colonel Gouraud, à présenter le phonographe à l'Académie.

« Mais le désir de montrer l'appareil avec les derniers perfectionnements que l'inventeur y a apportés tout récemment en a fait retarder la présentation.

« M. Edison a exprimé à son représentant le désir que j'accompagne cette présentation de quelques mots d'explication, ce que je fais très volontiers.

« Les perfectionnements apportés au nouveau phonographe portent principalement sur trois points.

« Tout d'abord, l'organe unique destiné à produire, sous l'influence de la voix ou des instruments, les impressions sur le cylindre et à reproduire ensuite les sons par l'action du cylindre, a été dédoublé.

« Ce dédoublement me paraît très heureux et très important. Il a permis d'approprier d'une manière beaucoup plus précise l'organe à la fonction spéciale qu'il doit remplir.

« Ainsi, dans le nouvel appareil, l'inscription de la membrane vibrante se fait au moyen d'un style dont la pointe est façonnée de manière à entamer et couper la matière assez ductile et de consistance bien appropriée qui forme les nouveaux cylindres.

« Il résulte de cette action du style inscripteur un copeau d'une délicatesse extrême et sur le cylindre un sillon qui traduit les mouvements les plus délicats de la membrane vibrant sous l'action du son générateur.

---

(1) Si les fabriques de matières colorantes s'engagent dans la voie tracée par ce brevet et par quelques autres analogues, dont nous avons référé précédemment, il n'y aura plus, dans un avenir prochain, aucune opération de teinture, fût-elle connue de toute antiquité et pratiquée déjà dans les ateliers de Memphis et de Carthage, qui ne vienne à tomber sous le coup d'un brevet quelconque.

Il est à croire, d'ailleurs, que l'office des brevets à Berlin refusera de patenter une semblable application à un ou deux cas particuliers, de procédés généraux qui sont dans le domaine public depuis plus d'un demi-siècle.

(2) A la prière de M. le colonel Gouraud, j'ai envoyé un phonogramme à M. Edison. Ce *phonogramme* a été le suivant : « Le problème de reproduire artificiellement la voix humaine est un des plus étonnants de ceux que l'homme ait pu se proposer. Le génie de M. Edison nous en donne la solution et son nom sera béni de tous ceux qui pourront encore entendre la voix aimée de ceux qu'ils auront perdus. » C'est la première voix française qui, sous cette forme si nouvelle, traversa l'Atlantique.

« Si le style inscripteur a été construit de manière à produire un sillon traduisant aussi rigoureusement que possible les mouvements de la membrane vibrante, le style et la membrane reproducteurs du son ont été combinés, au contraire, pour recevoir de ce sillon leurs mouvements vibratoires sans altérer celui-ci, et M. Edison a si bien atteint ce but qu'on peut reproduire un nombre presque illimité de fois la parole inscrite sans altération sensible.

« Ce sont précisément les organes dont je viens de parler qui ont reçu les perfectionnements récents auxquels je faisais allusion en commençant. Je ne me crois pas autorisé à entrer à leur égard dans plus de détails.

« La substitution à la feuille d'étain d'une matière plastique, qui se laisse découper avec une grande précision et sans exiger d'effort appréciable, est aussi fort heureuse.

« Le troisième perfectionnement, très important, regarde les mouvements. Dans l'ancien appareil, c'était le cylindre inscripteur qui se déplaçait; dans le nouveau, c'est le petit appareil qui porte les membranes et les styles. Le mouvement est donné par l'électricité. Un régulateur à boules muni d'un frein permet d'obtenir des vitesses variables et, par suite, une émission des sons plus ou moins rapide. Mais dans tous les cas l'appareil est construit d'une manière si parfaite qu'on peut rapidement mettre en accord le mouvement de translation des styles et celui de rotation du cylindre, accord qui doit être rigoureux pour la bonne émission des sons et la conservation des cylindres qui portent les inscriptions.

« Ainsi, on peut ralentir ou précipiter l'émission des sons ou l'interrompre et la reprendre à tel point qu'on veut, ou encore recommencer l'émission tout entière autant de fois qu'on le désire.

« Le phonographe paraît surtout apte à reproduire avec une perfection surprenante les sons aigus; cependant je dois reconnaître que les sons de la voix d'une tonalité assez basse ont été très bien reproduits.

« Il ne faut pas perdre de vue que M. Edison a cherché, dans son nouvel instrument, à obtenir la perfection dans la reproduction des sons et non leur puissance: aussi doit-on toujours se servir des tuyaux acoustiques pour obtenir une bonne audition du phonographe.

« Il est très intéressant de constater que le phonographe vibrant peut non seulement enregister tous les sons de l'échelle musicale et ceux qui sont amenés par le parler des diverses langues, mais encore les sons de tout un orchestre qui se présentent simultanément à l'inscription. Il y a là une constation du plus haut intérêt au point de vue théorique, car elle nous révèle les merveilleuses propriétés des membranes élastiques. Il faut reconnaître que le téléphone nous avait déjà grandement instruit à cet égard.

« Je suis persuadé que, indépendamment des usages que le nouvel instrument recevra et qui se multiplieront au delà même de ce que nous pouvons prévoir aujourd'hui, le phonographe deviendra le point de départ d'importantes études théoriques d'acoustique et de mécanique moléculaire.

« C'est donc un beau problème que M. Edison a résolu, et tous les amis du progrès et de la science lui doivent un tribut d'admiration et de reconnaissance. »

— Perfectionnements apportés au phonographe de M. Edison. Note de M. Gouraud.

« Mon premier devoir, monsieur le président, est de vous remercier de l'honneur que vous m'avez fait en me permettant de présenter, pour la première fois en France, devant l'Académie des sciences, la dernière production du génie de mon compatriote et collègue M. Edison.

« Français d'origine, et considérant que mon père avait été le premier à recevoir en Amérique, de M. Daguerre, la photographie des formes humaines, je me figure le plaisir qu'il aurait éprouvé à me voir introduire, d'Amérique en France, la photographie de la voix. Vous me pardonnerez donc l'ambition que j'ai eue, après avoir reçu en Angleterre le premier phonographe perfectionné, d'avoir pensé que le pays qui a vu naître l'art de la photographie devait être le premier à recevoir de moi cet instrument merveilleux.

« Le phonographe perfectionné enregistre et répète tout, non seulement avec la plus grande précision, mais sans jamais faire d'erreurs, et apparemment autant de fois que l'on veut. Un de vos plus célèbres compositeurs, maître Gounod, s'écria, après avoir entendu le phonographe répéter son *Ave Maria*, qu'il avait chanté en s'accompagnant lui-même : « Que je suis heureux de n'avoir pas fait de fautes ! Comme c'est fidèle ! « mais c'est la fidélité sans rancune ; et qu'est-ce qui accomplit tout ceci ? Quelques « petits morceaux de bois, de fer et de cire, et de ces petits riens qui, en apparence « insignifiants, comme dans toutes les grandes inventions, en sont pour ainsi dire « l'âme et la partie essentielle, et surtout le génie de l'homme qui l'a inventé ».

« Le phonographe est encore dans son enfance ; il est né il y a dix ans, et, comme vous vous le rappelez, vous fut présenté dans toutes ses imperfections par votre honorable et bien regretté collègue, M. le comte Du Moncel. C'est une coïncidence de bon augure que le phonographe sorte de son obscurité à une époque si intéressante pour la France.

« Le phonographe actuel peut répéter non seulement des discours dans toutes les langues, mais encore le chant, la musique et même celle d'un orchestre complet.

« C'est un fait remarquable que cet instrument, qui fut d'abord reçu avec une très grande incrédulité, qui se changea bientôt en admiration générale, et qui avait dû occuper l'esprit des inventeurs de presque toutes les nations, ne fut perfectionné que lorsque son inventeur s'en occupa de nouveau. Edison n'avait pas abandonné son phonographe qui, sous sa première forme, n'était qu'un objet de curiosité, ne répétant qu'un petit nombre de fois, et les répétitions devenant plus faibles et moins exactes à chaque reproduction.

« Pendant ces dix années, dans ses loisirs, il aimait à reprendre son travail, mais il ne le reprit sérieusement qu'il y a deux ans. Le bruit se répandit bientôt qu'il était parvenu à reproduire fidèlement les sons de la voix humaine, et de la musique, et, lorsque, pour la première fois, il y a quelques mois, j'entendis chez moi, en Angleterre, par l'intermédiaire du phonographe, la voix d'Edison avec toutes ses inflexions, vous pouvez vous imaginer le plaisir que ma famille et moi nous éprouvâmes.

« Dans cette première lettre parlante, on entendit Edison, comme s'il était assis devant nous, parlant, toussant, riant et finissant sa lettre, en exprimant le plaisir qu'il aurait d'entendre ma voix, au lieu de se fatiguer à lire ma mauvaise écriture. Par la même poste, on entendit aussi des morceaux de musique qui avaient été joués en Amérique, le son des bruits de son laboratoire, tels que le bruit du marteau sur l'enclume, celui de la lime sur le fer, et finissant par des hourras poussés par les ouvriers en l'honneur du départ de la première voix qui se mettait en voyage. Tous ces sons étaient si clairs et distincts que l'on pouvait se passer de la voix d'Edison annonçant leur origine.

« Je lui accusai réception de ce merveilleux cadeau et lui envoyai mes félicitations de ma propre voix (ce fut donc la première qui fut envoyée d'Europe en Amérique), puis se succédèrent les félicitations d'un très grand nombre d'hommes distingués dans les arts et les sciences en Angleterre, le remerciant tous du don inappréciable qu'il venait de faire à l'humanité.

« Déjà la France a suivi l'exemple de l'Angleterre, car votre ancien président, M. Janssen, a été le premier qui ait fait entendre la langue française dans le laboratoire d'Edison, au moyen du phonographe.

« Quelle meilleure idée puis-je vous donner de son utilité qu'en vous disant que je m'en sers tous les jours comme d'un sténographe dictant ma réponse à mes lettres, lorsque je les lis, et la repassant à mon employé qui, à son loisir, transcrit ce qu'il entend et n'a besoin que de savoir écrire convenablement ! Ce que je fais tous les jours, tout le monde peut le faire facilement, quelle que soit sa nationalité.

« On peut donc affirmer, sans crainte d'être contredit, que, quoique jeune et susceptible d'être encore perfectionné par le génie de son inventeur, le phonographe

d'aujourd'hui est un instrument pratique et capable de rendre de grands services à tout le monde.

« Vous avez aujourd'hui l'appareil avec ses améliorations les plus récentes; quelques-unes même ont été réalisées en vue de cette séance, et les organes me sont parvenus à Paris il y a deux jours. C'est donc leur première apparition en Europe.

« Je vous ai apporté aussi, pour vous mettre à même de faire une comparaison, non seulement l'appareil que vous connaissiez il y a dix ans, mais ce qui est encore plus intéressant, le véritable instrument, tout grossier qu'il est, qui, le premier, permit à Edison d'entendre sa propre voix, et qu'il laissa de côté aussitôt qu'il eut démontré la possibilité de reproduire la voix humaine.

« Je ne puis les énumérer tous. Je ne vous donnerai donc qu'un aperçu de l'emploi que l'on peut faire du phonographe.

« 1° On peut dicter la correspondance et la faire transcrire à loisir par un employé; on peut la faire transcrire par la machine à écrire ou la faire imprimer directement, ce qui a déjà été fait en Angleterre et en Amérique.

« 2° On peut transmettre sa voix par la poste au moyen du phonogramme. La voix de celui qui parle s'entend avec ses propres inflexions.

« 3° Les hommes d'État, les avocats, les prédicateurs et l'orateur peuvent étudier leurs discours, ayant l'avantage inappréciable d'enregistrer leurs idées au fur et à mesure qu'elles se présentent, avec une rapidité que l'articulation seule peut égaler; ils peuvent surtout s'entendre parler comme les autres les entendent. Les acteurs, les chanteurs peuvent répéter leurs rôles, afin de corriger leur articulation et leur prononciation.

« Les journalistes peuvent parler, au lieu d'écrire, leurs articles qui peuvent être imprimés directement. La voix des hommes célèbres peut être conservée indéfiniment aussi bien que les derniers adieux d'un mourant ou les paroles d'un parent que l'on aime.

« J'ajouterai ici le récit d'une expérience très intéressante.

« A New-York on parla et on fit de la musique, et les paroles et la musique furent entendues dans une salle à Philadelphie par une audience nombreuse, la distance étant de 140 kilomètres.

« Voici comment se fit l'expérience :

« On parla à New-York dans le phonographe, celui-ci répéta dans le téléphone, qui, au moyen de son transmetteur à charbon, le transmit à un *motographe* récepteur qui répéta à haute voix sur un autre phonographe à Philadelphie. Ce dernier répéta dans un second transmetteur à charbon à un second *motographe* récepteur qui enfin reproduisit à haute voix tout ce qui avait été enregistré devant un grand nombre de personnes à Philadelphie, à l'institut Franklin, dont la réputation est connue du monde entier.

« Dans cette expérience merveilleuse on se servit de trois des plus remarquables inventions de M. Edison : son téléphone à transmetteur à charbon, son téléphone motographe et son phonographe.

« Cette expérience avait été faite par un des ingénieurs les plus habiles du laboratoire de M. Edison, M. Hammer, que j'ai l'honneur de présenter et qui dirige à l'Exposition l'installation des nombreuses inventions de M. Edison.

« J'ai l'honneur de déposer entre vos mains un diagramme qui se rapporte à cette opération intéressante. Cette boîte contient le phonogramme qui, à Philadelpie, enregistra et reproduisit les sons et la musique que l'on avait fait entendre à New-York.

« Votre honorable ex-président, M. Janssen, a bien voulu se charger de la partie scientifique qui se rapporte au phonographe, et vous expliquer les différences importantes qui existent entre le premier et celui d'aujourd'hui. C'est le plus grand honneur qu'il pouvait faire à M. Edison et c'est en son nom que je lui adresse d'avance mes plus chaleureux remerciements. »

Après cette lecture, M. le colonel Gouraud donne à l'Académie l'audition phonographique du programme suivant :

PAROLES. — Paroles de M. Janssen, ex-président de l'Académie, adressées à M. Edison ; paroles de M. Berger au même ; messages des correspondants de quelques journaux français à Londres, adressés à leur éditeur.

Quelques mots dans les langues suivantes :

Français, anglais, espagnol, italien, hollandais, grec, latin, syriaque, turc, hébreu, arabe.

MUSIQUE. — La *Marseillaise*, jouée par la musique militaire des gardes de la Reine ; *Hail Columbia*, jouée par la musique militaire des gardes de la Reine ; *Marche du régiment* ; duo de piano et cornet à piston, musique de Gounod ; duo de cornets à piston ; *Ave Maria*, de Gounod, chanté et accompagné par lui-même.

— M. GOURAUD dépose sur le bureau, pour la bibliothèque de l'Institut, un dessin figurant la disposition des appareils de transmission dans l'expérience téléphonographique réalisée entre New-York et Philadelphie.

— M. LE PRÉSIDENT remercie M. le colonel Gouraud de son intéressante communication et prononce devant le phonographe, pour être transmises à M. Edison, les paroles suivantes :

« M. le président et les membres de l'Académie des sciences adressent leurs félicitations à M. Edison pour les nouveaux perfectionnements qu'il a apportés à son phonographe et espèrent le voir bientôt à Paris, à l'occasion de l'Exposition universelle. »

— Mémoire sur les dommages causés à l'agriculture par le hanneton et sa larve ; mesures prises pour la destruction de ces insectes ; suites et résultats, par M. J. REISET.

« Dans un mémoire présenté à l'Académie dès l'année 1867, j'exposais les dommages causés à notre agriculture par le hanneton et sa larve et j'indiquais les mesures que nous venions de prendre pour la destruction de cet insecte si redoutable.

« Après des observations poursuivies pendant vingt-deux ans, je crois utile de faire connaître quels sont les résultats obtenus.

« En ce qui concerne mon exploitation rurale, qui s'étend maintenant sur une superficie totale de 190 hectares, j'ai la satisfaction de pouvoir déclarer aujourd'hui que, depuis 1871, mes récoltes successives, sur 162 hectares de terres en labour, n'ont éprouvé aucun préjudice sérieux qui puisse être attribué aux *mans* ou *vers blancs*, larves du hanneton ; et cependant, en consultant nos comptes pour les années 1866 et 1867, nos dommages se chiffraient alors par des pertes énormes : les résultats de ces deux campagnes étaient vraiment désastreux !

« Il est vrai que, pendant l'espace de six ans, nous avions poursuivi à outrance la destruction des hannetons et des mans, en suivant les indications contenues dans mon premier mémoire.

« Voilà l'explication d'une amélioration si avantageuse que je suis heureux de signaler. Je dois ajouter, d'après mes renseignements personnels, que dans notre contrée, partout où les mesures de destruction ont été pratiquées avec persévérance, le mal a, pour ainsi dire, disparu.

M. J. Reiset résume ensuite les dommages énormes causés à l'agriculture par le hanneton et sa larve en vers blancs. Grâce aux mesures prises pour la destruction de ces insectes dans la Seine-Inférieure, il n'a pas été détruit, dans l'espace de quatre années, moins de 780,456 kilogrammes de hannetons et 1,424,000 kilogrammes de *mans* ou vers blancs, chiffres qui correspondent, en nombre, à 867,173,000 hannetons et 647,000,000 de mans, et pour lesquels le département a payé, dans le même espace de temps, comme primes, la somme de 204,838 fr. 80 centimes.

M. Reiset communique ensuite les observations qu'il a faites sur la vie des hannetons et la peine qu'on a à les détruire.

« 1° 50 hannetons, recueillis au mois de mai, sont placés dans le vide, sous la cloche de la machine pneumatique (pression réduite à $0^{m},010$). Après dix minutes, les insectes paraissent *tous morts* et sans mouvements, au moment où on les recueille ; exposés au soleil, pendant un quart d'heure, *tous* se sont ranimés et envolés.

« 2° 39 hannetons sur 50 se sont envolés, après douze heures de séjour dans une atmosphère n'ayant plus que 15 millimètres de pression.

« 3° Après huit heures de séjour dans ces mêmes conditions, on trouve seulement 6 morts sur 50 insectes.

« L'asphyxie et la mort des hannetons par submersion dans l'eau ne sont bien constatés qu'après cinq jours écoulés. Si l'on veut opérer cette *noyade*, les insectes devront rester enfermés dans des sacs maintenus au fond de l'eau, pendant tout ce temps. On voit que de sérieuses difficultés se présentent quand on doit faire périr, en peu de temps, une certaine masse de ces insectes, qui ont une force de résistance surprenante.

« Toutefois, nous avons trouvé que la naphtaline peut rendre les plus grands services en certaines circonstances. Ce produit est un véritable poison pour les hannetons.

« Ce produit brut se fournit au prix de 6 francs à 8 francs pour 100 kilogrammes, par la Compagnie parisienne du gaz. »

— M. A. Bazin soumet au jugement de l'Académie un mémoire « Sur les collisions en mer et la construction des forts de guerre. »

— Une liste chronologique des travaux de Gay-Lussac, est adressée par la Société Gay-Lussac de Limoges, qui doit lui élever une statue.

— Observation de la nouvelle comète Barnard (1889, 31 mars), faite à l'Observatoire de Paris, par Mlle D. Klumpke.

— Sur la polarisation rotatoire magnétique. Note de M. Vaschy, présentée par M. A. Cornu.

— Sur le mode initial de déformation de la croûte terrestre ellipsoïdale. Note de M. A. Romieux, présentée par M. Daubrée.

— Sur les combinaisons nitrosées du ruthénium. Note de M. A. Joly, présentée par M. Troost.

« J'ai fait connaître précédemment (*Comptes rendus*, t. CVII, p. 994) un groupe de composés de ruthénium qui, décrits tout d'abord par Claus comme des chlororuthénates $RuCl^4, 2MCl$, doivent être rapportés à son type nouveau $RuCl^3(AzO), 2MCl$ et j'ai insisté, dans cette première note, sur leur remarquable stabilité ; je me propose de décrire aujourd'hui d'autres composés nitrosés du ruthénium, qu'il est possible de faire dériver, par des réactions simples, des corps précédents, tout aussi stables que ceux-ci et qui établissent, pour le ruthénium, l'existence d'une série très étendue de dérivés nitrosés. »

— Sur la transformation du nitro-camphre en nitroso-camphre. Note de M. P. Cazeneuve, présentée par M. Friedel.

« Les dérivés nitrosés se forment ordinairement soit par l'attaque avec l'acide nitreux, soit par double décomposition avec le chlorure de nitrosyle ou les nitrites. Il n'y a pas d'exemples de dérivés nitrosés formés par réduction aux dépens des dérivés nitrés. Ces actions réductrices déterminent généralement des soudures avec formation de composés azoïques, tels que l'azoxybenzole dérivé de la nitrobenzine.

« Nous sommes précisément parvenu à transformer le nitrocamphre en nitroso-camphre sous une influence réductrice directe, en chauffant du camphre chloronitré au sein de l'alcool aqueux avec du cuivre précipité par le zinc. Le protochlorure de cuivre formé tout d'abord et le concours de l'hydrogène assurent la réduction. »

— Étude sur la richesse en gluten du blé. Note de MM. E. Gatellier et L. L'hôte.

« La France, avec 7,000,000 d'hectares cultivés en blé, ne suffit pas en année moyenne à la nourriture de ses habitants. La statistique de l'importation des blés étrangers nous l'indique. Les progrès de la science agricole, basés sur l'expérience, nous prouvent qu'à l'aide d'engrais judicieusement employés nous pouvons augmenter considérablement notre production à l'hectare, et nous sommes convaincus que, lorsque ces progrès auront suffisamment pénétré dans la masse agricole, nous pourrons largement produire la quantité nécessaire à notre consommation.

« Mais la quantité de production ne suffit pas, il faut encore obtenir la qualité. Si nous récoltions des blés inférieurs, il serait nécessaire d'y additionner des blés étrangers de qualité supérieure. La plupart des meuniers sont persuadés que, pour obtenir de bonnes farines, il est nécessaire de mélanger à nos blés indigènes une certaine proportion de blés exotiques, qui augmentent leur richesse en gluten.

« Ces considérations nous ont conduits à rechercher depuis plusieurs années les causes de la richesse en gluten du blé. Quelles sont les influences du sol, des engrais, de l'espèce ensemencée sur la formation de cette matière azotée que l'on considère comme la partie la plus nutritive du grain ?

« I. *Influence des récoltes précédentes sur la richesse en gluten du blé.* — Nos premières expériences sur la question du gluten dans le blé datent de 1882. Nous avons récolté cette année-là, dans le même sol sableux, à sous-sol de gravier à Luzancy (Seine-et-Marne), le même blé Victoria blanc avec les mêmes engrais complémentaires dans trois conditions différentes d'assolement :

« 1° Après betterave à sucre ;

« 2° Après avoine précédée de défrichement de luzerne ;

« 3° Après récolte de minettes et emploi de fumier à raison de 30,000 kilogrammes à l'hectare.

« Nous avons obtenu des blés tout différents d'apparence. Le plus beau, comme aspect, était le blé après betterave. Les autres avaient un grain plus allongé, d'un aspect plus gris. On n'aurait pas pu croire que ces trois sortes de blé provenaient de la même semence.

« Voici l'analyse de la farine à l'état sec :

	Azote.	Gluten.
1° Farine de blé après betterave	1.55	9.06
2° Farine de blé après avoine et défrichement de luzerne	1.61	10.06
3° Après minette et fumure directe	1.68	10.50

« Il résulte de cette expérience que le blé de plus belle apparence, celui après betterave, était le moins riche en gluten. Comme la betterave est une plante avide d'azote, tandis que, dans les deux autres cas, par suite du défrichement de la luzerne d'une part et de la récolte de minette avec fumier d'autre part, il restait plus d'azote dans le sol, nous avons été amenés à conclure que la richesse en azote du sol augmentait la richesse en gluten du même blé. »

D'autre part, les auteurs ont reconnu que la richesse en azote du blé correspond à la richesse en gluten.

— Sur les stigmates des hyménoptères. Note de M. G. Carlet, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur les glandes lymphatiques des céphalopodes et des crustacés décapodes. Note de M. L. Guenot, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Sur la disposition et le fonctionnement normal et pathologique d'un véritable appareil glandulaire dans l'œil des mammifères (*Épithelium des procès ciliaires e organes annexes*). Note de W. Nicati, présentée par M. Ranvier.

— Sur les faisceaux folcaires. Note de M. A. Prunet, présentée par M. Duchartre.

— Sur le topinambour obtenu de semis. Note de M. Joseph Michon, présentée par M. Chatin.

Séance du 29 avril. — Sur la proposition de M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL, l'Académie décide que, en raison de la cérémonie d'inauguration de l'Exposition universelle, la séance du lundi 6 mai sera remise au mardi 7 mai.

— Sur l'obtention de photographies en valeurs justes par l'emploi de verres colorés, par M. G. LIPPMANN.

« On sait que la photographie actuelle a un grave défaut : elle fournit des images où les valeurs sont très mal rendues, et même en quelque sorte renversées : le bleu, qui est la plus sombre des couleurs, vient en blanc ; le jaune, le vert, le rouge viennent en noir. De sorte que l'on ne voit en clair, dans une photographie, que le bleu, qui vient en blanc, que le blanc, parce que le blanc contient du bleu ; et les autres couleurs ne viennent qu'en raison de la quantité de bleu qu'elles se trouvent contenir.

« C'est qu'en effet la plaque photographique est très sensible aux rayons bleus et qu'elle l'est très peu aux autres. De sorte que le temps de pose qui est suffisant pour le bleu est très loin d'être suffisant pour les autres rayons colorés. Si, avec un appareil ordinaire, on essayait de prolonger le temps de pose de manière à permettre au vert d'impressionner la plaque, le bleu agirait environ quarante fois trop longtemps et mettrait l'épreuve hors d'usage.

« Aussi cherche-t-on depuis longtemps à modifier les couches impressionnables de manière à les rendre, s'il était possible, plus sensibles au jaune, au vert et au rouge qu'au bleu. Mais on est encore loin d'avoir résolu le problème : même les plaques dites *isochromatiques* ou *orthochromatiques* de Vogel, d'Obernetter, d'Attout-Tailfer, tout en étant plus sensibles au vert et au rouge que les anciennes, sont encore loin de l'être suffisamment.

« En attendant que l'on ait réussi à créer des couches photographiques dont la sensibilité soit semblable à celle de la rétine, j'ai constaté que l'on pouvait se servir des plaques actuelles de manière à obtenir des images à valeurs justes ; il suffit de faire un usage rationnel et *systématique* d'un système de verres colorés.

« Je mets dans la chambre noire une plaque Attout-Tailfer. Devant l'objectif je place une glace bleue et je fais poser le peu de temps nécessaire pour que les rayons bleus de l'image impressionnent les plaques. Ensuite, sans toucher d'ailleurs à l'appareil et en ayant soin de ne pas le déplacer, je substitue à la glace bleue une glace verte, et je continue la pose pendant un temps suffisant pour que le vert, à son tour, impressionne la plaque fortement. La glace verte a été choisie avec le plus grand soin, de façon qu'elle ne laisse pas passer *la moindre trace de bleu*. Dans ces conditions, on peut donner aux rayons verts le temps de pose qui leur est nécessaire, sans avoir à craindre que le bleu, cette fois totalement éliminé, vienne perdre l'épreuve par son action indûment prolongée. Enfin c'est au tour des rayons rouges : on les fait agir en substituant devant l'objectif une glace rouge à la glace verte. Cette glace rouge doit être choisie avec soin, de manière à ne pas laisser passer *la moindre trace* de rayons verts ou bleus.

« Le résultat final de cette triple pose est de donner des photographies claires, sans taches brunes, et dans lesquelles les feuillages verts, les draperies jaunes ou rouges, etc., au lieu de donner des nuances brunes, sont rendus par un dessin finement modelé comme dans une gravure bien faite.

« On sait qu'on a déjà employé en photographie des verres jaunes placés sur le trajet des rayons en vue d'éliminer *en partie* la lumière bleue. M. Vogel en donne un exemple : il publie dans son ouvrage une photographie sur plaque à l'azaline obtenue à travers un verre jaune. Le temps de pose de une seconde avait été porté à deux. On en peut conclure que les rayons bleus n'étaient que partiellement éliminés ; l'action des rayons verts purgés de bleu n'eût pas exigé moins de quarante secondes, l'action des rayons rouges, moins de mille secondes. »

— Pertes et gains d'azote constatés au champ d'expériences de Grignon de 1875 à 1889, par P.-P. DEHÉRAIN.

— Les discriminants des résolvantes de Galois. Note de M. F. Brioschi.

— Développement souterrain, semences et affinités des sigillaires. Note de M. Grand'eury.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de commissions chargées de juger les concours de l'année 1889 et de proposer des questions de prix.

— Sur les conditions de réceptivité de l'appareil urinaire à l'invasion microbienne. Note de M. F. Guyon.

— M. Hermite fait part à l'Académie de la mort de M. Paul du Bois-Reymond, professeur à l'École technique supérieure de Berlin, décédé le 7 avril, à Fribourg-en-Brisgau, après une courte maladie.

« L'analyse doit à M. du Bois-Reymond de nombreux et importants travaux sur la formule de Fourier, sur la théorie générale des séries, la théorie des équations aux différences partielles, et un ouvrage de philosophie mathématique intitulé : *Théorie générale des fonctions*, et dont la première partie a pour objet la « Métaphysique et théorie des concepts mathématiques fondamentaux : grandeur, limite, argument et fonction ». C'est à l'éminent analyste que notre illustre correspondant M. Weierstrass a fait la communication restée si célèbre d'une fonction continue qui n'a point de dérivée, et l'on peut rapprocher de ce résultat important celui qu'a obtenu M. du Bois-Reymond à l'égard de la formule de Fourier, en établissant le premier l'existence de fonctions continues qu'il est impossible de représenter par cette formule.

« La mort prématurée de ce savant géomètre est une grande perte pour la science ; il laisse d'unanimes regrets à ses amis, à ses élèves et à tous ceux qui l'ont connu. »

— Sur une application de la théorie des fractions continues algébriques. Note de M. S. Pincherle. (Extrait d'une lettre adressée à M. Hermite.)

— Deux éruptions observées sur le soleil en septembre 1888, par le P. Jules Frenyl.

— Sur les lois de l'absorption de la lumière dans les cristaux. Note de M. Henri Becquerel.

— Sur l'alliage du kilogramme. Note de M. J. Violle.

« La matière adoptée pour les prototypes nationaux du kilogramme est, comme on sait, le platine à 10 pour 100 d'iridium. Cet alliage a été préparé avec le plus grand soin par M. Mattey, qui a réussi à dépasser notablement le degré de perfection chimique requis par la Commission internationale : les analyses de MM. Stas et Debray donnent toute certitude à cet égard. Cependant, lorsque je pris la densité des cylindres de platine iridiés destinés à faire les prototypes, je trouvai dans bien des cas une densité trop faible. Il existait donc des vides à l'intérieur des cylindres. Sur plusieurs d'entre eux, en effet, nous reconnûmes, M. Debray et moi, des fentes parallèles à l'axe, provenant du laminage de lingots qui contenaient quelques parcelles du creuset dans lequel le métal avait été fondu. Il fallait remédier à cette défectuosité.

« Nous fîmes fondre l'un de ces cylindres dans un morceau de chaux creusé d'un trou exactement de même forme ; le lingot obtenu, soigneusement nettoyé, dressé et poli, paraissait parfaitement homogène. M. Debray s'assura de la composition. Cependant, je trouvai une densité trop petite. Quelque vide s'était donc fait à l'intérieur pendant la solidification. Nous résolûmes de le combler par pression. Le cylindre, porté à la Monnaie, y reçut cinq forts coups de balancier. La densité se trouva augmentée, mais pas suffisamment. Le cylindre, recuit (1), fut frappé de nouveau, puis recuit et frappé à refus. Il présenta alors la densité prévue ; et une nouvelle frappe, extrêmement énergique, n'amena plus aucun effet. Un second cylindre, soumis à un traitement analogue, se comporta semblablement. Nous avions dès lors un procédé certain pour rendre excellents les kilogrammes qui n'avaient pas la densité exigée par la Commission : les fondre et les frapper à refus. Tous les

(1) Le recuit a pour objet d'éviter les brisures.

cylindres traités de cette façon ont offert exactement la même densité (1), égale à la densité 21.55 d'un mélange de 9 parties de platine pesant chacune 21.46 et de 1 partie d'iridium pesant 22.38, les variantes introduites à dessein dans la frappe, le recuit, l'écrouissage, n'ayant eu aucun effet sur le résultat. En résumé :

« 1° L'alliage de 9 parties de platine et de 1 partie d'iridium se comporte, au point de vue de la densité (et aussi au point de vue de la chaleur spécifique, comme un mélange ;

« 2° Pour cet alliage, et sans doute aussi pour tout métal physiquement homogène, la densité est un nombre parfaitement défini qui, une fois atteint ne peut plus être modifié, ni par l'écrouissage, ni par le recuit, ni par les frappes les plus énergiques.

— Dilatation et compression de l'acide carbonique. Note de M. Ch. Antoine.

— Sur la polarisation électrolytique par les métaux. Note de M. N. Piltschikoff, présentée par M. Lippmann.

— Sur la formation des terres nitrées. Note de MM. A. Muntz et V. Marcano, présentée par M. Schlœsing.

« Nous avons montré, dans une communication antérieure, que les terres nitrées, qui sont si abondamment répandues dans les régions tropicales, ont pour origine directe les résidus animaux oxydés sous l'influence du ferment de la nitrification. Lorsque les eaux pluviales ne peuvent pas laver les terres, celles-ci s'enrichissent au point de former de véritables gisements de nitrate de chaux et contiennent jusqu'à 30 pour 100 de ce sel.

« Dans nos précédentes études, c'est surtout aux déjections des oiseaux et des chauves-souris, qui peuplent les immenses cavernes répandues dans la Cordillère, que nous avons attribué le rôle de matières premières des terres nitrées. Nous avons pu voir les gisements en voie de formation, par l'oxydation graduelle de la matière azotée, dont nous avons décrit le mécanisme. Ces accumulations de nitre se continuent sous nos yeux ; ils sont de formation contemporaine.

« En poursuivant ces recherches, notre attention a été appelée sur des terres nitrées qui ont une autre origine et qui remontent à une époque reculée. D'autres cavernes que celles que nous avions précédemment examinées, quoique non habitées par des animaux ailés et ne montrant aucun dépôt superficiel de guano indiquant leur présence antérieure, contiennent cependant des amas puissants de terre très chargée de nitrate. En cherchant l'origine de ces accumulations par des sondages et par l'examen des matériaux, nous avons constaté la présence d'ossements de grands mammifères, abondamment et uniformément répandus dans toute la masse de la terre nitrée. Ces ossements sont à un état de grande friabilité et se réduisent en poudre sous la pression du doigt ; la détermination des espèces animales auxquelles ils appartiennent est difficile, car on ne peut pas les extraire sans qu'ils s'émiettent. Ils sont composés presque exclusivement de phosphate de chaux ; le carbonate de chaux est totalement absent ; il n'y reste que des traces de matière organique.

« Ici encore, comme dans les terres nitrées précédemment examinées, on se trouve en présence d'une origine manifestement animale ; mais ce ne sont plus des animaux contemporains qui ont fourni l'azote du nitre remplissant ces grottes : ce sont des animaux de grandes dimensions, aujourd'hui disparus, dont les cadavres ont formé de véritables brèches osseuses, dans lesquelles le nitre, produit aux dépens de la matière organique azotée et soustrait à l'action des pluies, a pu rester accumulé, alors que dans les conditions normales il est enlevé par les eaux.

« Le carbonate de chaux des os a servi à la nitrification et se retrouve sous forme de nitrate de chaux. Dans celles de ces grottes qui sont dans le micaschiste et où le calcaire fait défaut, c'est au carbonate de chaux des os seul qu'incombait la fonction

(1) Les nombres trouvés sur 11 kilogrammes oscillent entre 21,548 et 21,552, l'exactitude des déterminations étant précisément de 2 unités du troisième ordre décimal.

de fixer l'acide nitrique. L'extrême friabilité des os doit être attribuée à l'action du ferment nitrique, qui en a éliminé à l'état soluble le calcaire et la matière organique.

« Des grottes contenant des terres nitrées remplies d'ossements existent en abondance au Venezuela, non seulement dans les chaînes de montagnes du littoral, mais encore sur les flancs de la Cordillère des Andes.

« La puissance de la couche est souvent très grande ; elle atteint et peut dépasser 10 mètres. Sur toute cette épaisseur, les ossements sont englobés dans la terre nitrée, gardant encore leur forme, mais se réduisant en poussière quand on les extrait.

« Le ferment nitrique remplit toute la masse, avec la forme exubérante que nous avons déjà signalée.

« La terre contient des proportions variables de nitrate de chaux (4 à 30 pour 100) et de phosphate de chaux (5 à 60 pour 100).

« A. de Humboldt décrit quelques-unes de ces grottes (1), mais sans y constater la présence des nitrates ; il n'a pas non plus reconnu la présence des os, que leur friabilité a fait passer inaperçus ; aussi s'étonne-t-il de ne pas y rencontrer les amas d'ossements si abondants dans les cavernes de l'ancien monde.

« L'existence de brèches osseuses formant de véritables gisements de nitrate de chaux est une confirmation des résultats de nos recherches antérieures sur l'origine animale des terres nitrées qu'on rencontre en si grande quantité dans certaines régions de l'Amérique du Sud. »

— Sur un épicaride parasite d'un amphipode et sur un copépode parasite d'un épicaride. Note de MM. A. Giard et J. Bonnier.

— Mouvements spontanés du style et des stigmates du glaïeul (*Gladiolus segetum*). Note de M. Ch. Musset, présentée par M. Duchartre.

— Sur la formation et la nature des spehro-cristaux. Note de M. E. Rodier, présentée par M. Duchartre.

— Sur les variations du magnétisme terrestre en relation avec les taches de soleil. Note de M. J. Lovini, présentée par M. Faye.

— L'art de faire parler les statistiques. Note de M. Delaunay.

— M. Pasteur fait hommage à l'Académie, de la part de M. Mosso, des *Archives italiennes de biologie* et s'exprime en ces termes :

« J'ai l'honneur de faire hommage à l'Académie, de la part de M. Mosso, professeur de physiologie à l'Université de Turin, des deux premiers cahiers du tome XI des *Archives italiennes de biologie*, dont M. Mosso est le directeur.

« M. Mosso annonce l'envoi des dix premiers volumes de cette collection, qui est une preuve nouvelle que fait l'Italie pour conquérir, dans le mouvement scientifique moderne, un rang de plus en plus actif et distingué.

« Ces archives seront accueillies en France avec un empressement particulier ; car elles sont rédigées en langue française.

« Le directeur de cette publication a conscience de contribuer ainsi — je reproduis ses paroles — « à resserrer les liens de sympathie et de fraternité qui doivent unir les deux peuples. »

« Je ne présumerai peut être pas trop des sentiments de l'Académie et du public si j'ajoute que les *Archives* de M. Mosso seront appréciées par tous les biologistes français avec faveur et reconnaissance pour une œuvre de patriotisme et de progrès. »

Séance du 7 mai. — M. le Président annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. Lory, correspondant pour la section de minéralogie, décédé à Grenoble le 3 mai 1889.

(1) *Voyage aux régions équinoxiales*, t. 3, p. 189.

Notice sur M. Lory, par M. Daubrée.

« La place de professeur de minéralogie et de géologie à la Faculté des sciences de Besançon, à laquelle M. Charles Lory fut nommé en 1849, décida de la voie scientifique où il devait exceller, grâce aux connaissances variées dans les sciences physiques et naturelles dont il avait acquis les premières notions à l'École normale.

« Son début fut marqué par la découverte d'un fait important. Il reconnut, à la limite du terrain jurassique et du terrain crétacé, des couches à faune lacustre, en parallélisme constant avec les strates marines qui les supportent et celles qui leur sont superposées. Dans cette région, comme dans le midi de l'Angleterre et dans le Hanovre, un vaste lac d'eau douce avait donc subsisté entre deux invasions de la mer. De plus, la parfaite concordance de ces diverses séries de couches montrait que leur dépôt n'avait pas été troublé par des dislocations entre les deux grandes périodes, comme on le supposait.

« L'étude approfondie du terrain néocomien, tant dans le Jura que dans la Provence, à laquelle se livra alors le jeune géologue, révéla en lui un habile stratigraphe et un paléontologiste exercé. Il sut en effet classer, raccorder et grouper des dépôts d'aspect très variable et en constituer un type complet, qui devint bientôt classique. Toutes les monographies établies ultérieurement dans bien d'autres contrées sont venues confirmer l'exactitude de la classification établie par M. Lory.

« Il est impossible de rappeler ici, même sommairement, ce dont la géologie a été redevable depuis lors au savant dont nous déplorons la perte. Son œuvre capitale se trouve inscrite en traits ineffaçables dans les Alpes occidentales, etc. »

Correspondant de l'Académie depuis 1877, M. Lory est décédé subitement d'une maladie de cœur à l'âge de 65 ans, le 3 mai 1889.

— Sur la polarisation elliptique par réflexion vitreuse et métallique. Extension des méthodes d'observation aux radiations ultra-violettes. Continuité existant entre ces deux genres de phénomènes. Note de M. A. Cornu.

— Sur l'origine du bronze et sur le sceptre de Pepi Ier, roi d'Égypte, par M. Berthelot.

« La question des origines du bronze a préoccupé bien des savants, et j'ai eu moi-même occasion d'y toucher, lors de mes études sur les métaux chaldéens (*Introduction à l'étude de la chimie des anciens*, p. 225). Elle se rattache étroitement à celle des industries préhistoriques et des routes de commerce. On sait, en effet, que si le cuivre est fort répandu dans le monde, l'étain, autre élément du bronze, est rare et concentré dans des gîtes tout à fait spéciaux, fort éloignés et d'un accès difficile (1).

« La mise en circulation de l'étain qui en provient n'a dû commencer qu'à une certaine époque de l'histoire et à certain degré de la civilisation. Aussi beaucoup d'archéologues ont-ils admis que l'emploi du cuivre pur a dû précéder celui du bronze dans la fabrication des armes et des outils, et ils présentent à l'appui de leur opinion divers objets anciens, fabriqués avec du cuivre pur. Mais la principale difficulté dans ce genre d'études résulte de l'incertitude des lieux d'origine et des dates relatives. De là l'intérêt qui s'attache à l'examen d'objets bien définis et d'un caractère historique incontestable.

« Telle est une figurine, trouvée à Tello, en Mésopotamie, par M. de Sarzec, et qu'il a rapportée au Musée du Louvre. Cette figurine porte le nom gravé de *Goudeah*, personnage de la plus haute antiquité historique, et que M. Oppert fait remonter vers quatre mille ans avant notre ère. Or j'ai trouvé par l'analyse qu'elle est constituée par du cuivre pur.

« J'ai désiré étendre cette recherche à la vieille Égypte, et j'ai prié M. Maspero de

(1) Voir mon ouvrage, p. 226; celui de M. Meyer, *Gurina in Obergailthales (Karnthen)*, p. 65; ceux de M. Chantre, *Recherches anthropologiques dans le Caucase*, t. 1, p. 81, et *Age du bronze*, t. 2, p. 305; le livre de M. Bapst sur l'*Étain*, etc.

m'indiquer quels étaient les objets de ce genre les plus anciens, de date authentique à son avis; car beaucoup des objets existant dans les musées n'offrent pas de date absolument sûre, cette date résultant d'appréciations dont la démonstration n'a pas toujours été donnée. Il a bien voulu me signaler, en particulier, le sceptre de Pepi I[er], roi de la VI[e] dynastie, appartenant à l'ancien Empire et remontant vers 3500 à 4000 ans avant notre ère. Cet objet est conservé dans les collections du Musée britannique, à Londres. C'est un petit cylindre de métal, creux, long d'une douzaine de centimètres et ayant probablement été emmanché autrefois sur un bâton de commandement. Il est couvert d'hiéroglyphes, et les égyptologues sont d'accord sur sa date et sur son origine, d'après ce qui m'a été affirmé par les hommes les plus compétents. M. de Longpérier (1) l'a cité comme un objet de bronze : affirmation erronée, comme on va le voir, aucune analyse n'en ayant été faite jusqu'ici.

« J'ai eu quelque peine à me procurer un échantillon d'un objet aussi rare et aussi précieux. Cependant, l'ambassadeur français à Londres, notre confrère M. Waddington, qui a bien voulu me prêter son concours avec une extrême obligeance, a réussi à obtenir cette faveur du directeur du Musée britannique. On a détaché de l'intérieur du cylindre quelques parcelles de métal à l'aide desquelles j'ai pu exécuter mes analyses. C'est un acte de libéralité scientifique dont je dois remercier à la fois le directeur du Musée britannique et M. Waddington.

« Le poids de ces limailles s'élevait à 0 gr. 0248; elles consistaient surtout en un métal rougeâtre, en partie oxydé et associé avec quelques poussières étrangères. L'analyse qualitative et quantitative a pu être exécutée à 0 gr. 0001 près. Elle a indiqué du cuivre pur, exempt d'étain et de zinc, mais renfermant une trace douteuse de plomb.

« Cette analyse prouve que le sceptre de Pepi I[er] était constitué par du cuivre pur, tel qu'on pouvait l'extraire, à cette époque, des mines du Sinaï; mines exploitées par les Égyptiens dès la troisième dynastie, depuis perdues, puis reconquises par Pepi I[er]. Les indications publiées dans l'ouvrage de Wilkinson (*The customs and manners*, etc., t. 2, p. 229-232) montrent que le bronze à base d'étain existait de bonne heure en Égypte (2), sans pourtant en préciser la date; il a dû être employé, dès qu'il a été connu, à la fabrication des objets usuels. Si cet alliage, plus précieux et plus stable que le cuivre rouge, n'existe pas dans le sceptre de Pepi I[er], on est autorisé à admettre, par une induction vraisemblable, que le bronze n'était pas encore en usage à cette époque reculée. Cette opinion concorde avec les résultats de l'analyse de la statuette de Goudeah, et il paraît dès lors probable que l'introduction du bronze dans le monde ne remonterait pas au delà de cinquante à soixante siècles. Auparavant, l'âge du cuivre pur aurait régné dans le vieux continent, comme il a existé en Amérique, où la fabrication des métaux semble avoir traversé des phases parallèles. »

— Sur la série thionique (*suite*), par M. BERTHELOT.

— Météorite holosidère découverte à l'intérieur du sol en Algérie, à Haniet-el-Beguel, par M. DAUBRÉE.

« Une météorite a été récemment découverte à l'intérieur du sol, ce qui est bien rarement arrivé.

« Ce fait s'est produit en Algérie, dans le Mzab, pour une météorite holosidère. On fonçait un puits à Haniet-el-Beguel, localité du désert située dans l'Oued-Mzab, à 80 kilomètres à l'est de Ghardaïa, sur la route de Ouargla, lorsqu'à 5 mètres de profondeur, au milieu de graviers et de cailloux, on rencontra un échantillon dont l'aspect métallique et la densité frappèrent nécessairement l'attention.

« Sa forme est grossièrement celle d'une pyramide quadrangulaire très allongée dont les faces, au lieu d'être planes, sont modifiées par des érosions profondes (cupules ou

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Inscriptions pour* 1875, p. 345.

(2) Voir aussi *Histoire de l'Art dans l'antiquité*, t. 1; *Égypte*, par G. Perrot et Ch. Chipiez, p. 650 et 829.

piézoglyptes) des mieux caractérisées. Il est remarquable que cette forme rappelle d'une manière très intime, dans son ensemble et dans ses détails, l'holosidère trouvé au Chili, à Rio-Juncal, près Pædernal, que possède le Muséum. Toutefois, les dimensions sont très différentes : la météorite algérienne a $0^m,16$ dans sa plus grande dimension sur $0^m,12$ et $0^m,06$ dans le sens perpendiculaire, tandis que la météorite chilienne mesure $0^m,47$ sur $0^m,30$ et $0^m,21$.

« Le poids de la première est de 2 kil. 001, c'est-à-dire environ cinquante fois moindre que la seconde, qui atteint 104 kilogrammes.

« La surface de l'holosidère de Haniet-el-Beguel porte des vestiges d'une écorce noire, semblable à celle qui recouvre d'ordinaire les holosidères. Cette écorce, unie et lisse sur sa plus grande étendue, est chagrinée en quelques points et présente, près du sommet de la pyramide, une série de stries fines et parallèles comme en produit un ruissellement ou une énergique friction. Çà et là, quelques grains du sable ambiant s'y sont agglutinés.

« Une petite section montre les figures de Widmanstätten parfaitement nettes, semblables à celles du type de Caille et de Rio-Juncal. C'est une ressemblance de plus avec cette dernière météorite.

« Un jeune chimiste, habile et zélé, M. Flamand, préparateur de minéralogie à l'École supérieure des sciences d'Alger, désirant étudier cet échantillon du pays qu'il habite et qu'il explore, je lui réserve de faire connaître les caractères chimiques et la densité de cet échantillon.

« C'est M. le commandant de Porter, commandant supérieur du cercle de Ghardaïa, qui, soupçonnant l'intérêt de cet échantillon insolite, l'a recueilli. M. Pouyanne, ingénieur en chef à Alger, après l'avoir sollicité et obtenu de cet officier, s'est empressé de me l'offrir pour le Muséum d'histoire naturelle. Je me fais un plaisir de témoigner toute ma gratitude et celle des amis de la science à M. Pouyanne, qui est d'ailleurs connu par ses publications géologiques et par les services qu'il a rendus et ne cesse de rendre chaque jour à l'industrie minérale de notre belle colonie.

« Quoique la chute n'ait pas été aperçue, l'origine extraterrestre de cette masse est hors de doute, tant à cause de sa forte proportion de nickel et de sa texture que des cupules profondes qui la terminent et qui annoncent une météorite complète.

« La profondeur à laquelle la masse a été trouvée tend à faire croire qu'elle remonte à une date fort ancienne et probablement à l'époque quaternaire; cependant, avant de l'affirmer, il convient qu'un examen attentif de cette localité peu fréquentée, sur laquelle M. Pouyanne voudra bien nous renseigner, apprenne si quelque cause accidentelle n'a pu la faire pénétrer ultérieurement dans l'intérieur du sol. »

— Note de M. Mouchez, accompagnant la présentation du 3e fascicule du *Bulletin international de la carte du Ciel*, « le pantograveur stellaire » de M. Isaac Roberts.

« Après la description de l'instrument, M. Mouchez cite de ce 3e fascicule un très intéressant mémoire de M. Van de Sande Bakhuysen, directeur de l'Observatoire de Leyde, sur les nombreuses mesures qu'il a opérées sur des clichés d'étoiles de MM. Henry. La conclusion de ce mémoire, conforme aux résultats semblables déjà obtenus par M. le docteur Thièle à l'Observatoire de Paris en 1887, est que les clichés de MM. Henry sont susceptibles de donner les positions des étoiles avec la plus haute précision. »

— Nouvelles expériences sur l'accroissement des os longs après l'ablation d'un des cartilages de conjugaison et sur l'hyperplasie compensatrice par le cartilage conservé. Note de M. Ollier.

— Suite des élections pour la nomination de commissions chargées de proposer des questions de prix.

— M. Bouquet de la Grye fait hommage à l'Académie des cartes récemment publiées par le service hydrographique de la marine.

— Sur la force électromotrice des piles. Note de MM. P. Chroustchoff et A. Sitnikoff.

— Recherches sur l'application de la mesure du pouvoir rotatoire à l'étude des composés formés par l'action des molybdates neutres de magnésie et de lithine sur les solutions d'acide tartrique. Note de M. D. Gernez, présentée par M. Duclaux.

— Sur le poids atomique du ruthénium. Note de M. A. Joly, présentée par M. Troost.

« Le poids atomique 101.4 que j'adopte provisoirement et qui permet de calculer assez exactement non seulement la composition des chlorures nitrosés, mais encore celle de tous ceux que j'ai été à même de préparer à partir des corps nitrosés, n'est encore qu'une première approximation. Le ruthénium a été, par sa transformation préalable en composés nitrosés, débarrassé d'osmium dont le poids atomique (191 d'après les dernières déterminations de Seubert) est presque double, ce qui explique la diminution notable du poids atomique. C'est par une suite de réactions analogues à celles qui m'ont servi à préparer le bioxyde et à l'analyser qu'il convient, je crois, de passer, pour préparer le ruthénium métallique et déterminer ses constantes physiques. »

— Sur les oxydes de manganèse obtenus par la voie humide. Note de M. A. Gorgeu, présentée par M. Friedel.

— Sur l'oxycinchonine α. Note de MM. E. Jungfleisch et E. Léger, présentée par M. Schutzenberger.

Préparation. — L'oxycinchonine α se forme dans l'action de l'acide sulfurique chaud et dilué sur la cinchonine (*Comptes rendus*, t. 105, p. 1255, et t. 106, p. 68). Parmi les produits de la réaction, elle fait partie des bases insolubles dans l'éther et solubles dans l'alcool dilué. On l'isole en profitant de la très faible solubilité de son chlorhydrate. Ce dernier se purifie aisément par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante et dans l'alcool faible; traité par la soude, il fournit la base que l'on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool concentré et chaud. L'oxycinchonine α résulte très vraisemblablement de l'action de l'eau sur un dérivé sulfoné de la cinchonide formé d'abord; nous reviendrons sur son origine. Les résultats de ses analyses sont confirmés par ceux qu'ont fournis de nombreux dérivés; ils ne peuvent trouver place ici et nous les donnerons ailleurs.

Sels. — L'oxycinchonine α est diacide. Elle produit des sels basiques, faiblement alcalins au tournesol, et des sels neutres à réaction acide; presque tous ces composés cristallisent nettement.

Suit la description des différents sels.

— Sur la fermentation alcoolique du vésou de la canne à sucre. Note de M. V. Marcano.

« Le mécanisme de la fermentation alcoolique des liquides sucrés est connu, pour ainsi dire, dans ses moindres détails, grâce surtout aux travaux de M. Pasteur, qui peuvent servir de modèles pour des recherches analogues. Les investigations de l'illustre savant se rapportent aux fermentations telles qu'elles s'effectuent dans les climats tempérés.

« J'ai recherché si, dans les régions tropicales, les mêmes organismes interviennent et s'ils donnent naissance aux mêmes produits.

« La canne à sucre est la matière première la plus importante que l'on mette en œuvre dans ces pays pour l'obtention de l'alcool. Sa fermentation n'a pas, à ma connaissance, été l'objet d'une étude spéciale. Il m'a semblé intéressant de déterminer l'agent de la fermentation alcoolique du vésou de la canne, ainsi que la nature des produits qui accompagnent l'alcool.

« On n'a point recours à une levure préparée dans ce but, et l'on se contente d'abandonner le jus à la fermentation spontanée.

« En regardant au microscope le dépôt qui tombe au fond d'une cuve de *vésou* fermenté, on le trouve composé de cellules beaucoup plus petites que celles de la levure de bière, rondes, très brillantes, parsemées de granulations et isolées les unes des

autres, ne formant pas de grappes ou de chapelets. Après une série de cultures, les levures restent identiques à elles-mêmes aussi longtemps qu'elles sont cultivées dans le même milieu. Mais si on les transporte dans des liquides de culture plus riches en sucre, dans des solutions d'amidon ou de dextrine, on voit apparaître, parfois en quarante-huit heures, un mycélium d'apparence feutrée, dont les filaments envahissent bientôt tout le liquide. Il est aisé de revenir de la moisissure aux levures en la reportant dans le vésou.

« Dans toutes les fermentations industrielles épuisées, surtout dans celles qui ont marché avec une certaine lenteur, ou dans lesquelles l'accès de l'air a été exagéré, on trouve simultanément le mycélium et la levure.

« La morphologie du ferment permet de le différencier de la levure de bière; les produits qu'il excrète sont également différents.

« Cette levure manifeste son intensité maxima entre 30°-35°. Elle est très sensible à une diminution de la température. Vers 18°-20° déjà, la fermentation se ralentit, les liquides tendent à s'acidifier et le rendement en alcool est médiocre.

« Le degré de concentration du liquide sucré a une action marquée; la proportion qui donne le meilleur rendement est celle de 18 à 19 de sucre pour 100 d'eau; c'est à peu près la richesse saccharine moyenne du jus de la canne.

« Le ferment sécrète, à l'état de levure et à celui de moisissure, une diastase qui intervertit le sucre de canne.

« Quand on soumet à la distillation une grande quantité d'alcool brut de canne, on aperçoit, bien avant que toute ébullition ait lieu dans le liquide, un dégagement notable de gaz à odeur désagréable, qui cesse bientôt pour faire place au passage des *mauvais goûts de tête*, formés presque exclusivement par de l'alcool méthylique.

« Le produit qui vient après est de l'alcool éthylique pur.

« Les *mauvais goûts de queue* ont une odeur infecte, due à un acide huileux qui distille avec l'alcool faible.

« Même en faisant usage de produits fournis par des appareils industriels de rectification, on n'a pas pu déceler par des distillations fractionnées successives la présence d'alcools supérieurs.

« L'acide gras qui infecte l'eau-de-vie de canne se présente sous la forme d'une huile insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et qui forme avec les alcalis des sels solides insolubles dans l'alcool aqueux. On peut ainsi le séparer presque en totalité avant la rectification, qui donne alors un produit d'une plus grande pureté.

« Ce qui précède fait voir que l'eau-de-vie de canne brute diffère des autres alcools de l'industrie : 1° par la présence de quantités notables d'alcool méthylique; 2° par l'absence d'alcools supérieurs; 3° par la présence d'un acide à odeur *sui generis*.

« J'ai vérifié que cet acide se forme même dans les fermentations de sucre candi avec du ferment pur.

« Les rendements en alcool sont inférieurs à ceux qu'on obtient généralement.

« La glycérine et l'acide succinique ne se trouvent pas dans les vinasses; mais il y existe de la mannite, environ 1.4 pour 100 du sucre détruit, et dont la présence est constante.

« Il y a en outre de grandes quantités de l'acide gras dont il a été question plus haut et qui surnage sous forme de gouttelettes verdâtres. »

— Action du chlorure de zinc sur l'alcool isobutylique en présence de l'acide chlorhydrique. — Rôle du chlorure d'isobutyle. — Propriétés des polybutylènes. Note de MM. H. Malbot et L. Gentil, présentée par M. Friedel.

— Sur le dosage de l'azote organique par le procédé de M. Kjeldahl. Note de MM. E. Aubin et L. Alla, présentée par M. Schlœsing.

« En présentant à l'Académie notre note du 4 février dernier, notre but était de faire ressortir les différences qui peuvent se produire entre les résultats obtenus par l'emploi simultané de la méthode à la chaux sodée et du procédé Kjeldahl. Dans ce

travail, nous ne nous sommes pas préoccupés de la pureté de nos produits, parce que, pour chaque substance, nous avons pris les mêmes poids de matière, et nous nous sommes servis des mêmes liqueurs titrées; aussi nous n'acceptons pas les critiques faites par M. L'Hôte sur nos dosages d'azote dans le sulfate de cinchonine, la brucine et l'urée.

« Les considérations qui nous ont amenés à substituer la méthode Kjeldahl à celle de MM. Will et Warrentrapp sont les suivantes :

« 1° L'état de siccité de la matière à analyser; en effet, beaucoup de matières agricoles se présentent souvent avec un taux de 15 à 40 pour 100 d'eau, et leur mélange avec la chaux sodée donne quelquefois lieu à un dégagement d'ammoniaque; d'où nécessité pour le chimiste de dessécher ces substances;

« 2° L'état liquide ou pâteux; ainsi se présentent les substances suivantes : le lait, la bière, l'urine, le purin, le fumier consommé, etc.;

« 3° La densité très faible de certains déchets d'industrie et leur hygroscopicité;

« 4° L'hétérogénéité de la matière; exemple : les gadoues des villes;

« 5° La résistance à la pulvérisation; exemple : la corne.

« Ces difficultés disparaissent dans l'application de la méthode Kjeldahl; aussi ce procédé est-il employé couramment depuis plusieurs années en Danemark, en Allemagne, en Italie, aux États-Unis, et, en France, dans la plupart de nos laboratoires agronomiques de Paris et des départements.

« Il est à présumer que les directeurs des stations agronomiques que nous venons d'énumérer ont vérifié, comme nous l'avons fait, la sûreté, la précision et la rapidité de la méthode Kjeldahl avant de s'en servir pour répondre à toutes les demandes d'analyses concernant le dosage de la protéine dans les matières agricoles. Ces raisons et les explications techniques déjà fournies nous autorisent à maintenir intégralement toutes les conclusions de notre précédente communication. »

— Sur une soie artificielle. Note de M. DE CHARDONNET, présentée par M. A. Cornu.

— De la locomotion dans l'ataxie locomotrice. Note de MM. DEMENY et QUÉNU, présentée par M. Marey.

— Des épithéliums sécréteurs des humeurs de l'œil. Note de M. BOUCHERON, présentée par M. Ranvier.

— Observations sur l'emploi des verres colorés en photographie. Note de M. DELAURIER.

L'auteur rappelle ses anciennes expériences, à propos de la dernière note de M. Lippmann.

— M. A. WEREBRIUSSOW appelle l'attention de l'Académie sur le rapprochement excessif de Mercure et de la comète de Encke, qui se produit tous les treize ans environ, et signale des perturbations que ce rapprochement permet d'expliquer.

— Séance levée à 4 heures et demie.

NOUVEAU PROCÉDÉ POUR L'OBTENTION INDUSTRIELLE ET LA SYNTHÈSE PARTIELLE DE LA COCAINE

Par MM. C. LIBERMANN et F. GIESEL.

(*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, n° 16, 1888.)

Ainsi que l'on sait, l'extraction des feuilles de coca ne fournit pas de cocaïne pure. Celle-ci est accompagnée, dans le produit d'extraction, de nombre d'alcaloïdes secondaires amorphes, dont elle doit être séparée, si l'on veut obtenir de la cocaïne pure et bien cristallisée.

Dans un mémoire récemment publié (1), l'un de nous avait expliqué la nature d'un de ces produits secondaires et l'avait caractérisé par le nom d'isatropylcocaïne, ce produit possédant la structure de la cocaïne avec cette différence que l'acide benzoïque de la cocaïne y est remplacé par un acide particulier, l'acide isotropaïque (γ et δ).

En même temps, l'avis avait été émis que tous les autres alcaloïdes, qui accompagnent la cocaïne, sont des « cocaïnes », c'est-à-dire des dérivés de l'ecgonine.

Dans un appendice ajouté pendant l'impression au mémoire qui vient d'être mentionné, nous fûmes à même de faire savoir que nous arrivâmes à dédoubler, par l'ébullition avec des acides, les autres alcaloïdes qui accompagnaient la cocaïne, de façon à obtenir de l'ecgonine comme produit de dédoublement basique. Tous ces alcaloïdes secondaires fournissent très facilement de l'ecgonine. Pour obtenir celle-ci, les alcaloïdes sont simplement soumis à l'ébullition pendant une heure avec de l'acide chlorhydrique, séparés, par filtration, des acides précipités; la portion filtrée chlorhydrique est évaporée à siccité au bain-marie, et le résidu est bouilli avec une petite quantité d'alcool, pour éliminer les impuretés. Le chlorhydrate d'ecgonine étant très difficilement soluble dans l'alcool, reste à l'état pur sous forme d'une masse blanche. Pour mettre en liberté la base pure, on traite le chlorhydrate d'ecgonine par la quantité nécessaire de soude et on purifie le produit par recristallisation dans l'alcool.

L'ecgonine ainsi obtenue concorde dans toutes ses propriétés avec celle préparée avec de la cocaïne.

Étant donné que les alcaloïdes secondaires de la cocaïne, dénués de toute valeur, s'obtiennent en quantités considérables comme produits accessoires, la préparation de l'ecgonine par notre procédé devient chose facile.

Cela nous a décidé à instituer des expériences en vue d'élaborer un procédé industriel pour transformer l'ecgonine en cocaïne (2). Proprement dit, il ne s'agissait que d'un procédé pour transformer l'ecgonine en benzoyleecgonine, la conversion de celle-ci en cocaïne (par le procédé proposé par Einhorn (3) pour la préparation des homologues de la cocaïne au moyen de la benzoylecgonine naturelle) ne présentant aucune difficulté. Jusqu'ici la benzoylecgonine ne s'obtenait qu'en très petite quantité comme alcaloïde accompagnant la cocaïne ou par le dédoublement de celle-ci sous l'action de l'eau (4). La synthèse était inconnue. Comme nous l'avons dit dans l'appendice mentionné plus haut, nous avons réussi sans difficulté à transformer l'ecgonine en benzoylecgonine et cocaïne.

W. Merck tenta, il y a quelques années, des expériences dans le but de benzoyler l'ecgonine, expériences qui restèrent sans résultats. Il faut dire que l'insuccès de quelques-unes de ces expériences ne tenait qu'au mode opératoire peu approprié adopté par ce chimiste.

Comme nous l'avons trouvé dès le début de nos expériences, l'ecgonine se transforme en général bien facilement en benzoylecgonine, soit par l'action de l'anhydride benzoyque, soit par l'action du chlorure de benzoyle. Mais, quand on emploie, d'après ce procédé usuel, des substances anhydrides, les rendements laissent beaucoup à désirer. Pour la transformation de l'ecgonine en benzoylecgonine au moyen de l'anhydride benzoïque, la dissolution de l'ecgonine dans une petite quantité d'eau offre un avantage sérieux. De très bons résultats ont été fournis par le procédé suivant décrit dans notre brevet du 17 août 1888 (5).

---

(1) *Berichte*, t. 21, p. 2343.

(2) W. Merck (*Berichte*, t. 18, p. 2952) a proposé une méthode pour la synthèse de la cocaïne, méthode qui repose sur le traitement de l'ecgonine par un mélange d'anhydride benzoïque et d'iodure de méthyle. Mais, d'après l'aveu de Merck lui-même, son procédé n'était industriel ni au point de vue du rendement, ni au point de vue de la réalisation technique.

(3) *Berichte*, t. 21, p. 47.

(4) Einhorn, *Berichte*, t. 21 p. 48.

(5) Voir ce brevet, *Moniteur scientifique*, mai 1889, pages 598 et suiv., livr. 569.

On fait digérer pendant une heure au bain-marie une solution aqueuse d'ecgonine (une molécule), saturée à chaud et contenant une partie de substance pour deux parties d'eau, avec un peu plus d'une molécule d'anhydre benzoyque que l'on ajoute par petites portions. Le mélange se solidifie par le refroidissement, par le repos ou par l'agitation subséquente avec de l'éther qui détermine l'élimination de l'excédent d'anhydre benzoïque et de l'acide benzoïque formé. L'ecgonine et la benzoylecgonine, qui, d'ailleurs, ne forment pas de sels avec l'acide benzoïque, sont insolubles dans l'éther et restent inaltérées. De la solution éthérée obtenue, on peut facilement extraire la presque totalité de l'acide benzoïque employé.

Pour obtenir la benzoylecgonine à l'état pur, on triture le résidu semi-solide déséthéré avec une très petite quantité d'eau et l'on fait sécher sur un filtre à pompe. La benzoylecgonine reste sur le filtre, tandis que la majeure partie de l'ecgonine inaltérée passe en solution.

Si l'opération est bien conduite, 80 pour 100 environ en poids de l'ecgonine employée se transforment en benzoylecgonine.

Les liqueurs mères, évaporées au bain-marie, laissent d'abord déposer une nouvelle portion de benzoylecgonine. La portion filtrée, suffisamment concentrée fournit, étant de nouveau chauffée avec l'anhydride benzoïque, une quantité de benzoylecgonine qui représente la majeure partie de l'ecgonine qu'elle contient en solution. Nous avons directement comparé la benzoylecgonine ainsi obtenue avec la benzoylecgonine naturelle. Nous avons trouvé que les deux substances étaient parfaitement identiques.

Le point de fusion de la benzoylecgonine offre des particularités caractéristiques. Les cristaux hydratés fondent en tube capillaire de 86 à 87° (chauffés graduellement au bain-marie, ils deviennent mats sans fondre); un vif dégagement de vapeur d'eau a lieu à 105°, et, si l'on maintient pendant quelque temps la température à 125°, la substance se solidifie de nouveau. Les cristaux déshydratés fondent à 195°. Ce point de fusion est de quelques degrés supérieur à celui trouvé par Merck et Einhorn.

La propriété qu'a l'ecgonine de se benzoyler le plus facilement en présence de l'eau demande encore à être expliquée. Cette propriété coïncide peut-être avec la formation de l'anhydroecgonine décrite par Merck et Einhorn (1) et contenant une molécule d'eau en moins.

En effet, la présence de l'anhydroecgonine à côté de la benzoylecgonine et de l'ecgonine a pu être démontrée dans le produit de l'action, à 140°, de l'anhydride benzoïque sur l'ecgonine *sèche*. Notons en passant que l'anhydroecgonine se distingue de l'ecgonine en ce qu'elle est fusible à 235°, fournit dans l'exsiccateur des cristaux efflorescents et est beaucoup moins soluble dans l'alcool éthylique que l'ecgonine, tandis que le chlorhydrate d'anhydroecgonine est, au contraire, beaucoup plus soluble dans l'alcool bouillant que le chlorhydrate d'ecgonine.

Nous ne nous étendrons pas sur la transformation de la benzoylecgonine en cocaïne, étant donné que nous suivons exactement les prescriptions d'Einhorn avec cette seule différence que nous employons l'alcool méthylique à la place de l'alcool éthylique. Le rendement que nous obtenons est presque théorique.

Par ce procédé, la cocaïne s'obtient à l'état très pur et en magnifiques cristaux.

L'examen des cristaux de « cocaïne artificielle » et de ceux de « cocaïne naturelle » n'a révélé aucune différence appréciable.

Nous avons comparé en outre les autres propriétés chimiques et physiques des deux substances, et nous les avons trouvées identiques.

L'analyse de la cocaïne « synthétique » a donné les résultats suivants :

		Théorie : $C^{17}H^{21}NO^{4}$
C........................	66.96	67.33 pour 100.
H........................	7.18	6.93 —

(1) *Berichte*, t. 19, p. 3218.

1 gr. 2 de cocaïne « synthétique », décomposé par la quantité théorique d'acide chlorhydrique, a fourni 0 gr. 8 de chlorhydrate d'ecgonine et 0 gr. d'acide benzoïque, nombres qui concordent parfaitement avec ceux exigés par la théorie.

M. le professeur Liebreich a étudié l'action physiologique de la cocaïne « synthétique ». Il a obtenu l'anesthésie locale sans aucune manifestation d'irritation.

Il y a lieu de noter ici la façon singulière dont la cocaïne se comporte avec l'ammoniaque. L'assertion de Lowen que la base, précipitée du chlorhydrate de cocaïne au moyen de l'ammoniaque, se dissout dans un exéès de ce réactif, n'est pas tout à fait exacte. Même en présence d'un excès d'ammoniaque, la dissolution n'a lieu qu'en tant que l'addition de ce réactif augmente la quantité d'eau en présence ; car on obtient le même effet par l'addition d'une quantité correspondante d'eau. La quantité d'eau nécessaire pour la redissolution de la base précipitée est à peu près la même que dans le cas de la précipitation par une solution de soude. Toutes les deux solutions montrent la propriété caractéristique suivante : lorsqu'on ajoute — immédiatement après la précipitation de la solution de cocaïne par de l'ammoniaque ou de la soude en excès — une quantité d'eau juste suffisante pour déterminer la redissolution du précipité, une partie de la cocaïne se sépare au bout d'un certain temps en petites aiguilles brillantes.

Ces cristaux sont exempts d'eau, étant donné qu'ils restent clairs dans l'exsiccateur, et fournissent à l'analyse des nombres répondant à la formule de la cocaïne anhydre :

		Théorie : $C^{17}H^{21}NO^4$
C......................	66.91	67.33 pour 100.
H......................	7.24	6.93 —

Cette propriété, d'ailleurs connue depuis longtemps et utilisée pour l'essai de la pureté de la cocaïne, — le produit souillé d'impureté se dépose dans ces conditions à l'état résineux, — semble reposer sur ce que la solution de cocaïne fournit d'abord sous l'action de l'ammoniaque ou de la soude une cocaïne hydratée qui, étant plus soluble dans l'eau, se redissout pour se transformer dans la cocaïne anhydre moins soluble, laquelle se précipite.

Un autre procédé industriel, pour arriver de l'ecgonine à la cocaïne consisterait à préparer l'éther de l'ecgonine et à le benzoyler subséquemment. C'est ce procédé que nous avons avons récemment mis à l'étude. Mais M. le docteur Einhorn nous fait savoir qu'il va terminer l'étude de la même réaction et nous prie d'abandonner ce champ de travail. En nous conformant à son désir, nous avons cessé nos recherches sur ce sujet. En revanche, nous avons réussi à introduire d'autres radicaux acides dans l'ecgonine et à préparer une nouvelle cocaïne que nous nous proposons de décrire dans un prochain mémoire.

A. B.

UN PERFECTIONNEMENT DANS LA FABRICATION DU CHLORATE DE POTASSE

Par M. J. Hamill

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, mars 1889.)

Tous ceux qui s'intéressent à la fabrication du chlorate de potasse savent qu'une perte très considérable de chlorate se produit dans les liqueurs mères de la première cristallisation, grâce à ce fait qu'il est impossible de faire cristalliser plus de 76 à 77 pour 100 environ du chlorate total contenu dans le mélange de solutions de chlorate de potasse et de chlorure de chaux. Il est également bien connu que le chlorate de potasse est plus soluble dans des solutions chaudes que dans des solutions froides et que, dans la pratique, la perte de ce sel est moins grande par un temps froid que par un temps chaud. Ces faits suggérèrent à M. Wylde, M. Amer et à moi-même l'idée de

soumettre les liqueurs mères mentionnées plus haut à une réfrigération artificielle, dans le but d'obtenir ainsi un plus grand rendement en chlorate de potasse. Nos expériences furent effectuées d'abord au laboratoire, et ensuite, sur une échelle industrielle, à la fabrique de la *Widnes Alcali Company limited*, et les résultats obtenus furent suffisamment satisfaisants pour nous décider à breveter notre procédé.

C'est de ces résultats que je traiterai dans le présent mémoire. Je ferai remarquer tout d'abord que, par le refroidissement des solutions concentrées, le chlorure de calcium cristallisait tout aussi bien que le chlorate de potasse. Pour éviter cette difficulté, il faut opérer en solutions étendues.

Des expériences subséquentes démontrèrent que dans des liqueurs mères de :

82° Tw. (1)	le chlorure de calcium	commence à cristalliser	à environ	2°,20	centigrades.
80°	—	—		1°,10	—
78°	—	—		4°,40	—
76°	—	—		7°,20	—
75°	—	—		11°,60	—
74°	—	—		13°,30	—
72°	—	—		23°,30	—

70° Le chlorure de calcium ne cristallise plus à — 13° Fahr. (— 25° centigrades).

Ayant établi ces faits, nous sommes arrivés à la conclusion qu'il serait nécessaire, ou en tout cas utile, d'étendre les solutions jusqu'à la densité à laquelle on pourrait réduire la température des liquides sans que le refroidissement déterminât la cristallisation du chlorure de calcium. Je ferai remarquer que des liquides à 72° Twaddle ou au-dessous peuvent être refroidis au-dessous de 0° sans risque de cristallisation.

Nous nous sommes occupés ensuite à opérer sur une échelle pratique la réfrigération des liqueurs mères, et, dans ce but, nous avons fait venir de chez MM. Siddeley et Ce, de Liverpool, une machine réfrigérante à éther qu'ils ont bien voulu nous prêter pour notre expérience. La puissance réfrigérante de cette machine était égale à la production de deux tonnes de glace par jour. Il était évident qu'elle ne pouvait pas réduire à 0° la température des liqueurs mères résultant de la fabrication de quelques dix tonnes de chlorate de potasse par semaine. Mais elle suffisait pour prouver pratiquement que le recouvrement du chlorate de potasse par notre procédé était rémunératoire.

Je n'ai pas à décrire ici les détails de cette machine. On sait que, pour les usages industriels, on n'emploie actuellement que des machines à ammoniaque. L'ammoniaque est devenue l'agent réfrigérant préféré, grâce à sa chaleur latente élevée et à sa grande tension de vapeur. Sans m'arrêter sur ce sujet, je dirai seulement que plus tard, après mûr examen, nous avons choisi et commandé à MM. Siddeley et Ce une machine à ammoniaque, modèle Mackay-Christiansen, qui se recommande surtout par son action continue et exigeant peu de soins.

Je vais maintenant donner une brève description des méthodes que nous avons employées et des résultats que nous avons obtenus en opérant pendant deux mois avec la machine mentionnée plus haut qui, comme je l'ai dit, n'était pas assez puissante pour accomplir le refroidissement de la totalité des liqueurs mères.

Il était d'abord nécessaire de faire fabriquer un bac ou des bacs pour garder et réfrigérer les liqueurs mères. Pour la commodité de l'opération, il est mieux d'avoir deux bacs, dont chacun puisse contenir les liquides convenablement dilués résultant de la fabrication de 10 tonnes de chlorate de potasse par semaine. Pendant qu'on opère sur le bac numéro 1, les liquides s'accumulent dans le bac numéro 2, et inversement. Ces bacs sont munis de tubes en fer, de 3 pouces de diamètre, à travers lesquels circule une solution de chlorure de calcium qui sert de milieu par lequel la chaleur des liquides contenus dans les bacs est transportée vers l'appareil réfrigérant.

---

(1) En multipliant le degré de Twaddle (Tw.) par 5 et ajoutant 1000, on obtient le poids du litre en grammes. A. B.

Les bacs sont entourés d'une paroi en bois fixée de façon à former un espace circulaire de 3 pouces de large. Cet espace est rempli de sciure de bois ou de quelque autre substance analogue, pour prévenir l'échauffement par radiation. Les bacs sont munis en outre d'un couvercle en bois. Il serait bon de munir également les bacs d'une sorte d'agitateur, pour maintenir le liquide dans une circulation lente. Dans notre expérience, l'ouvrier chargé de la surveillance de l'appareil agitait de temps en temps le liquide au moyen d'un plongeur en bois.

La température voulue étant atteinte, on cesse d'agiter, et au bout d'une heure on décharge le contenu du bac par un robinet fixé à la hauteur de 9 pouces de sa base.

Lorsque le liquide s'est écoulé jusqu'à ce niveau, on fait écouler le reste en retirant une cheville fixée au fond du bac. Comme cette dernière portion du liquide peut emporter une certaine quantité de cristaux fins, on la fait passer par un couloir en canevas convenablement placé.

Le liquide résiduel peut être traité par de l'acide chlorhydrique pour mettre en liberté le chlore qu'il contient. Mais il est clair que la grande masse de liquide réduit à une température très basse, peut produire un effet réfrigérant très considérable. L'usage le plus simple qu'on puisse en faire, c'est de l'employer à la place de l'eau dans le refroidissement du vitriol.

Lorsque la totalité du liquide s'est écoulée, des ouvriers entrent dans le bac (les tuyaux sont arrangés de façon à ce qu'ils puissent pénétrer et se mouvoir à l'intérieur du bac), enlèvent avec des brosses les cristaux déposés sur les tuyaux et les parois pour les sécher dans les appareils centrifuges. Les cristaux se trouvant à l'état très finement divisé, une certaine quantité en passe à travers le filet de l'appareil. Il est bon de collecter tout ce qui s'échappe et de le renvoyer dans les bacs à cristallisation ; de cette façon, on évite la déperdition de chlorate de potasse due à cette source.

Les cristaux desséchés ont la composition moyenne suivante :

	Cristaux recouvrés. — Pour 100.	Cristaux de la première cristallisation. — Pour 100.
Chlorate de potasse	86.40	85.16
Chlorure de potassium	2.37	1.73
Chlorure de calcium	0.89	3.16
Humidité	7.80	8.96
Matière insoluble	2.00	0.60

On voit d'après ce tableau que les cristaux recouvrés peuvent presque être transformés par une seule recristallisation dans un produit fin dont la composition ne diffère pas beaucoup de celle du chlorate de potasse fini. J'ai ici des échantillons de celui-ci préparés entièrement avec des cristaux recouvrés, une fois recristallisés dans l'eau. Ils contiennent 99.98 pour 100 $MClO^3$ et ne se distinguent en rien des cristaux obtenus de la manière usuelle.

Avant d'appeler votre attention sur le point le plus important, la quantité de chlorate recouvrable, par réfrigération, des liqueurs mères ordinaires, je ferai observer que notre procédé présente encore cet avantage qu'il permet de réduire le nombre de vaisseaux employés dans la première cristallisation. Je crois qu'il est d'usage d'abandonner les liquides à eux-mêmes pendant 10 à 14 jours. Or, comme le montre le tableau I, la quantité de chlorate qui reste en solution est réduite très considérablement au bout de sept jours, et, si tous les liquides doivent subséquemment être refroidis à 0° ou au-dessous, il n'y a pas de raison pour abandonner à lui-même le contenu d'un vaisseau au delà de l'espace de temps qu'il met à prendre la température de l'air ambiant. Cet espace de temps n'excède pas d'ordinaire trois à quatre jours. De cette façon, on pourrait supprimer un grand nombre de vaisseaux et utiliser l'espace qu'ils occupent.

TABLEAU I. — $KClO^3$ RESTÉ EN SOLUTION DANS LES LIQUEURS MÈRES A DIFFÉRENTES PHASES DE LA CRISTALLISATION.

	$KClO_3$ — grammes par litre.				
	I	II	III	IV	V
Au bout de 2 jours : Température moyenne = 24°,5 cent.	48.18	48.18	52.67	54.30	53.69
Au bout 3 jours. T = 15°,6	41.04	40.62	42.06	45.32	44.10
— 5 — T = 8°,9	32.05	33.17	34.30	35.83	36.54
— 6 — T = 8°,3	30.42	31.64	33.07	34.71	35.52
— 7 — T = 9°,5	31.15	32.38	32.99	35.64	36.26
— 8 — T = 2°,5	30.24	30.82	32.00	34.92	35.38
— 9 — T = 2°,4	30.24	30.97	32.14	38.64	35.22
— 10 — T = 6°,8	29.94	30.52	32.14	34.20	34.20
— 12 — T = 5°,0	28.89	29.50	30.62	32.66	32.66
— 13 — T = 4°,0	27.36	27.54	29.78	31.03	31.64
— 14 — T = 6°,6	26.25	27.15	28.38	30.50	30.38

Nous avons également fait des expériences sur la solubilité du chlorate de potasse dans des solutions de chlorure de magnésium à des températures anormalement basses. Nous avions trois échantillons :

N° 1 à 52° Tw., contenant 335 grammes $MgCl^2$ et 18 grammes $KClO^3$ par litre.
N° 2 à 51°,5 — 342 — 12 —
N° 3 à 54°,5 — 366 — 13 —

Après la réduction de la température de 6 cent. 6° dans le premier cas, de 5° cent. 5 dans le deuxième, et de 16 cent 5° dans le troisième,

N° 1 contenait 12 grammes $KClO^3$ par litre.
N° 2 — 6.75 —
N° 3 — 8.20 —

La teneur des solutions en chlorate dissous s'était donc diminuée, en moyenne, de 37.3 pour 100.

L'échantillon numéro 3, dont la température a été réduite de 16.5°, a laissé déposer des cristaux de chlorure de magnésium, ce qui indique que, dans les solutions de chlorure de magnésium comme dans les solutions de chlorure de calcium, il existe un point de concentration *au-dessous* duquel il convient de maintenir les liquides qu'il s'agit de soumettre à la réfrigération.

Examinons maintenant la question relative à la quantité de chlorate de potasse que l'on peut recouvrer par la réfrigération des liqueurs mères ordinaires. Le tableau suivant montre les résultats que nous avons obtenus en opérant pendant deux mois avec la machine réfrigérante à éther.

TABLEAU II. — RÉSULTATS OBTENUS.

a) *Avant la réfrigération.*

Numéros.	Date de la mise en opération.	Volume du liquide. Pieds cubes.	Densité. ° Tw.	Température. ° centigrade.	$KClO^3$ grammes par litre.
1	10 décembre	1326	70	12.8	25.26
2	17 —	1506	76	8.9	25.42
3	30 —	1506	72	7.2	18.53
4	7 janvier	1506	71.5	8.9	12.11
5	14 —	1506	68	8.9	24.45
6	22 —	1506	73.5	7.8	29.25
7	31 —	1506	71.5	14.4	28.72
				TOTAL	173.74
				MOYENNE	24.82

b) *Après la réfrigération.*

1	14 décembre......	11.11	13.12
2	21 —	7.78	14.56
3	5 janvier........	14.44	8.85
4	12 —	11.67	12.11
5	21 —	15.00	13.24
6	30 —	12.78	18.14
7	9 février........	13.89	14.80
	Total....................		94.82
	Moyenne..................		13.54

On remarquera que, dans la deuxième opération, nous avions un liquide d'une concentration trop élevée. Comme conséquence, nous avons trouvé, à 18° Fahrenheit, un dépôt très considérable de chlorure de calcium. La réfrigération a été arrêtée, et les cristaux mélangés, après dessiccation dans l'appareil centrifuge, ont été couverts d'une couche de quelques pouces d'eau froide et desséchés de nouveau après quelque temps de repos.

On voit d'après le tableau ci-dessus qu'en réduisant les liqueurs mères à la température moyenne de 9.7° Fahrenheit, leur teneur en chlorate de potasse dissous, diminue de 11 gr. 28 par litre. Nous ne doutons pas que, si nous avions eu un appareil réfrigérant plus puissant, capable de réduire à 0°, ou mieux encore à — 10° Fahrenheit (— 23.33° centigr.), la totalité des liqueurs mères, nous aurions réduit leur teneur en chlorate de potasse à 10 grammes par litre. On objectera qu'une telle réduction n'est pas facile à réaliser. Mais si l'on jette un coup d'œil sur le tableau suivant qui montre la progression descendante de la teneur en chlorate des liqueurs mères avec la réduction de la température, on verra que nos expectations ne sont pas dénuées de fondement.

Tableau III.

	$KClO^3$ — grammes par litre.						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Avant la réfrigération......	25.26	25.42	18.53	22.11	24.45	29.25	28.79
A 0° centigr. (32° Fahr.)...	20.96	20.98	»	19.15	20.98	»	23.07
A — 3°,89 (25° Fahr.)...	»	»	»	»	19.25	24.26	»
A — 6°,11 (21° Fahr.)...	17.92	»	»	14.47	»	23.14	»
A — 7°,78 (18° Fahr.)...	»	14.56	12.20	»	16.81	21.8	18.58
A — 8°,89 (16° Fahr.)...	»	»	»	»	15.38	»	»
A — 10°,00 (14° Fahr.)...	14.64	»	»	13.44	14.97	»	17.66
A — 10°,56 (13° Fahr.)...	»	»	10.89	12.83	14.76	»	»
A — 11°,11 (12° Fahr.)...	»	»	»	»	»	»	»
A — 11°,67 (11° Fahr.)...	13.12	»	10.28	12.11	14.35	19.6	16.02
A — 13°,33 (8° Fahr.)....	»	»	9.67	»	»	18.14	15.11
A — 13°,89 (7° Fahr.)....	»	»	»	»	»	»	14.8
A — 14°,44 (6° Fahr.)....	»	»	8.85	»	13.43	»	»
A — 15°,00 (5° Fahr.)....	»	»	»	»	13.24	»	»

On peut admettre qu'on a, comme moyenne générale, 340 pieds cubes de 9 m. c. 62 de liqueur mère pour chaque tonne de chlorate produit et que cette liqueur contient en moyenne non moins de 25 grammes $KClO^3$ par litre. La perte de chlorate s'élève donc à 340 × 25 = 4 c., 3 gr., 5 livres (9 m. c. 62 × 25 kilogrammes = 240 kil. 50) ou à 23.97 pour 100. Si 13 gr. 54 de chlorate restent dans la liqueur mère (nombre moyen

que nous avons obtenu en réduisant la température à 10° Fahrenheit), la perte se réduit à 12.88 pour 100, et la production s'élève à 87.12 pour 100. Mais, en réduisant la température à — 10° Fahrenheit (— 23.33° centigr.), la teneur des liqueurs mères en $KClO^3$ descendrait à 10 grammes par litre, la perte ne serait que de 9.46 pour 100 et la production s'élèverait à 90.54 pour 100 contre 76.03 pour 100, nombre que représente la production moyenne actuelle.

On dira peut-être que, pour des raisons commerciales, il n'est pas désirable d'augmenter de un septième la production totale de chlorate de potasse; mais il est incontestable qu'il est très important, surtout à l'heure actuelle, de diminuer dans cette proportion la quantité de sel, d'acide chlorhydrique, de manganèse, de chaux, de chlorure de potassium, de chauffage et de main-d'œuvre à employer par tonne de chlorate fabriqué. Cette réduction de un septième des frais de production, moins le coût de la réfrigération des liqueurs mères, donnera la mesure exacte de notre procédé.

Les fabricants du chlorate de potasse connaissent tous les frais de production de cet article. Ils varient quelque peu sans doute suivant les circonstances, c'est pourquoi nous ne considérerons que le coût de la réfrigération nécessaire pour obtenir le rendement augmenté en chlorate de potasse. En premier lieu, on a le coût de l'appareil réfrigérant qui variera avec la quantité de liqueurs mères à traiter.

Nous comptons que, pour traiter les liqueurs mères résultant de la fabrication de :

10 tonnes $KClO^3$ par semaine,	il faut un appareil réfrigérant d'une puissance de	6	tonnes de glace par jour.
8	—	—	5	—
5	—	—	4	—

Nous devons ajouter le coût des deux bases, des tuyaux, etc. Une somme de 1200 livres (30,000 francs), suffira amplement pour faire face aux frais d'installation d'un appareil nécessaire pour le traitement des liqueurs mères résultant de la fabrication de 10 tonnes de chlorate de potasse par semaine.

La main-d'œuvre nécessaire pour conduire la réfrigération ne dépassera, en aucun cas, les salaires de deux hommes attachés à l'appareil. Dans la plupart des cas, le personnel existant sera suffisant.

A supposer, par exemple, qu'on a à traiter les liqueurs mères résultant de la fabrication de 10 tonnes de chlorate de potasse par semaine (non compris la quantité de chlorate recouvré par réfrigération), les frais de l'opération d'après notre procédé, seraient à peu près les suivants :

	livres	sh.	d.	
Intérêts et amortissement du capital (1200 livres) à 10 pour 100, pour 50 semaines	2 livres	8 sh.	0 d.	(62 francs environ).
Déperdition de l'ammoniaque (10 livres par an)	»	4	»	(6 —
Combustible (6 tonnes 1/2 par semaine)	1	11	6	(38 fr. 40).
Huile, etc.	»	1	6	(1 fr. 90).
Frais totaux par semaine	4	5	0	(106 fr.).

Ainsi le rendement augmenté de un septième, ce qui, pour 10 tonnes, constitue 1.4 tonne par semaine, détermine une dépense de 106 francs environ, un résultat qui peut favorablement soutenir la comparaison avec les résultats de tous les autres procédés conçus dans l'idée de réduire la perte de chlorate de potasse inhérente à son mode de fabrication et due à sa solubilité et aux températures ordinaires.

DÉCOMPOSITION DU CHLORATE DE POTASSE PAR LA CHALEUR EN PRÉSENCE DU PEROXYDE DE MANGANÈSE

Par M. Habebt M'Leod.

(*Journal of the Chemical Society*, avril 1889.)

Le procédé usuel pour préparer de l'oxygène par l'échauffement d'un mélange de chlorate de potasse et de peroxyde manganique, procédé décrit pour la première fois par Döbereiner (1) en 1832, fut étudié par nombre de chimistes dans le but de déterminer la cause de la décomposition très facile du chlorate. Mais jusqu'ici cette question resta quelque peu obscure, et les expériences dont on va lire la description furent entreprises dans l'espoir d'élucider cet intéressant sujet.

Il y a quelques années, j'ai eu l'occasion de constater que l'état physique du peroxyde manganique subissait un changement considérable à la suite de l'échauffement avec le chlorate, et j'ai fait sur ce sujet quelques expériences, mais sans aucun résultat satisfaisant.

Pendant les trois derniers mois, une série d'expériences a été faite sur différentes sortes de peroxydes de manganèse, et les résultats obtenus ne laissent subsister aucun doute quant au changement d'état du peroxyde.

La température employée était d'ordinaire celle du mercure bouillant, et les expériences ont été effectuées de la façon la plus simple. On a pesé un tube à essais et l'on y a introduit un gramme environ de chlorate de potasse qui avait été recristallisé dans l'eau, réduit en poudre et desséché au bain-marie, et 1/10 environ de son poids de peroxyde de manganèse. Le tube à essais, relié par un tube courbé et des bouchons à tube en U contenant une solution d'iodure de potasse, a été placé dans un tube à essais plus large contenant une petite quantité de mercure. Ce dernier tube a été chauffé jusqu'à ce que la vapeur de mercure se soit élevée un peu au-dessus du mélange contenu dans le tube intérieur.

Le chlorate de potasse ne subit pas de décomposition appréciable à la température du mercure bouillant. La poudre se prend cependant en un gâteau qui, examiné au microscope, montre des signes de fusion.

Dans une expérience, 1 gr. 7107 de chlorate de potasse ont été chauffés pendant une heure dans la vapeur de mercure et ont perdu 0 gr. 0018, soit 0.105 pour 100 de leur poids. Dans un autre cas, on a chauffé pendant dix heures 1 gr. 4402 de chlorate de potasse et la perte a été de 0.0024, soit 0.167 pour 100. Cette préparation a été examinée au microscope, et l'on a pu observer un commencement de fusion quinze minutes après que l'échauffement eut commencé. La déperdition était probablement due à la présence d'une petite quantité d'eau.

L'oxyde de manganèse employé provenait de différentes sources. L'oxyde dit « cristallin », fourni par MM. Hopkin et Williams, était en fragments de structure cristalline. On l'a concassé et lévigé, en ayant soin de perdre les particules les plus fines. On a séché et tamisé le reste, et l'on a gardé la portion qui est restée entre des tamis de 0.19 millimètres et 0.16 millimètres. Cet oxyde, dit « granulaire », contient une petite quantité de fer.

Une autre portion de peroxyde de manganèse a été préparée par l'addition d'une solution de chlorure de chaux à une solution de chlorure manganeux. Le précipité a été collecté, lavé et finalement soumis à l'ébullition avec de l'acide acétique pour éliminer le carbonate de chaux qui pouvait se trouver en présence. Il a été ensuite de nouveau lavé, séché et chauffé pendant quelque temps dans un tube à essais entouré de vapeur de mercure. La composition de ce peroxyde répondait à la formule Mn^5O^9.

(1) *Annalen*, t. 1, p. 236.

Dans quelques expériences, j'ai employé de la pyrolusite cristalline. Après l'avoir réduite en poudre et lévigée, j'ai rejeté les particules les plus fines.

M. V.-H. Veley m'a fourni deux échantillons de peroxyde manganique dont l'un avait été précipité par l'action du chlore sur de l'acétate manganeux pur (1). M. Veley donne à ce composé pour formule $Mn^6O^{11} + H^2O$. Desséché, d'abord au bain-marie, ensuite dans la vapeur de mercure, il a perdu 7.182 pour 100 de son poids. L'autre échantillon était une pièce de pyrolusite bien cristallisée de Windsor, Nova scottia; il contenait une trace de fer.

La première expérience (2) a été faite avec 1 gr. 0276 de chlorate de potasse mélangé avec 0 gr. 1015 de « peroxyde granulaire ». Le tube à essais a été chauffé dans un gobelet contenant du mercure. A 13° au-dessous de la température de l'ébullition du mercure, il s'est produit un lent dégagement de gaz. Vers le point d'ébullition du mercure, le dégagement est devenu très rapide. La solution d'iodure de potassium s'est colorée, et, par le titrage avec du thiosulfate sodique, j'ai trouvé qu'il s'était dégagé 0.0375 pour 100 de la quantité de chlorate employée. La perte de poids du contenu du tube à essai a été de 0.3975, soit 38.682 pour 100 du chlorate employé. 39, 35.37 et 15.96 étant les poids atomiques respectifs du potassium, du chlore et de l'oxygène, la teneur centésimale en oxygène du chlorate de potasse est de 33.166.

Le résidu dans le tube à essai a été épuisé par de l'eau et filtré à travers un filtre pesé. Le peroxyde manganique, qui était très finement divisé, pesait 0 gr. 1007, soit 99.211 pour 100 de la quantité employée.

Dans la deuxième expérience, le mélange a été chauffé dans la vapeur de mercure. Le mélange s'est vite ramolli et s'est gonflé, et le dégagement de gaz a été si violent qu'une partie de la solution d'iodure de potassium a été projetée du tube en U, et des vapeurs blanches sont apparues. Nul doute qu'une portion du mélange se soit perdue mécaniquement. La perte de poids a été de 39.145 pour 100. La quantité de chlore s'élevait à 0.0283 pour 100, et celle de peroxyde recouvré à 98.5 pour 100.

Lorsqu'un mélange de chlorate de potasse et de peroxyde granulaire a été chauffé sur la flamme d'un bec à gaz, le dégagement d'oxygène a été plus violent encore, et une portion du mélange a été entraînée par le gaz. Dans une expérience, la perte a été de 39.380 pour 100, et 97.294 pour 100 seulement de peroxyde ont été recouvrés. La quantité de chlore dégagé s'est élevée à 0.047 pour 100 du chlorate employé.

Avec la pyrolusite, l'action a été moins rapide et la quantité de chlore dégagé moins grande.

Avec le peroxyde précipité, l'action est beaucoup plus violente et se termine en cinq minutes environ. Il se produisait d'ordinaire une déperdition de substance solide par le tube et la quantité de chlore était moins grande.

On a constaté que le peroxyde manganique perd la puissance qu'il a de décomposer le chlorate de potasse et ne peut, par conséquent, pas être employé dans une nouvelle opération. Pour vérifier ce fait, une quantité de peroxyde granulaire plus fin que celui précédemment employé a été chauffée sur une flamme d'un bec à gaz dans un tube à essais avec du chlorate de potasse; la masse a été lavée avec de l'eau et le résidu insoluble a été desséché. Cette opération a été répétée neuf fois, et le peroxyde lavé et desséché a été de nouveau chauffé avec du chlorate de potasse dans la vapeur de mercure. Dans ce cas, la quantité de peroxyde ne constituait que 6.8 pour 100 du chlorate employé; l'action a cependant été très violente et s'est terminée en deux minutes. La perte a été de 39.121 pour 100, et la quantité de chlore dégagé était égale à 0.045 pour 100. L'aspect du peroxyde était complètement modifié et la masse était brune au lieu d'être noire. Ces expériences montrent que le peroxyde ne peut pas être

(1) *Journal of the Chemical Society*, Trans., 1880, p. 581.

(2) L'auteur joint à son mémoire de longs tableaux où se trouvent réunis tous les détails des expériences. Nous croyons inutile de les reproduire, étant donné qu'ils sont suffisamment résumés dans le texte. (*Note du traducteur.*)

épuisé par l'usage et que son changement semble indiquer que le peroxyde avait pris part à l'action chimique et avait été reproduit.

On notera que dans toutes ces expériences il s'est dégagé, à côté de l'oxygène, une quantité considérable de chlore. Ce dégagement de chlore a été fréquemment décrit. Quelle est la source de ce chlore? Son dégagement est-il corrélatif à l'action du peroxyde manganique sur le chlorate de potasse? Telles sont les questions qui se posent naturellement.

L'échantillon de peroxyde manganique précipité, qui a donné la plus grande quantité de chlore, avait été préparé par l'action d'une solution de chlorure de chaux sur du chlorure manganeux et contenait une petite quantité de chlore. Mais, par l'échauffement dans la vapeur de mercure, ce chlore a été éliminé. Si la totalité de chlore dégagé dans cette expérience avait été fournie par le peroxyde manganique, celui-ci aurait dû en contenir près de 2.5 pour 100 en poids, ce qui est inadmissible.

Lorsqu'on chauffe dans un tube à essais, sur une flamme d'un bec à gaz, du chlorure de sodium avec du peroxyde manganique, il se produit un dégagement perceptible de chlore. Une petite quantité de chlore est également mise en liberté, lorsqu'on chauffe le mélange dans la vapeur de mercure. La présence du chlore dans l'oxygène obtenu par l'action du peroxyde manganique sur du chlorate de potasse n'a donc rien d'inattendu.

Deux expériences ont été faites en vue de déterminer si l'addition d'un corps de nature à prévenir le dégagement de chlore affecterait la mise en liberté de l'oxygène. Dans un cas, le mélange a été additionné de 0.5 pour 100 de carbonate sodique. A la température d'ébullition du mercure, moins de 6 pour 100 d'oxygène se sont dégagés en une demi-heure. Par l'échauffement sur la flamme d'un bec, l'action n'était pas rapide et la masse fondue avait un aspect verdâtre. Après le refroidissement, on a constaté la présence d'une petite quantité de permanganate.

Dans l'autre expérience, on a employé à peu près la même quantité de carbonate potassique. Près de 8 pour 100 d'oxygène se sont dégagés à la température d'ébullition du mercure. Par l'échauffement sur la flamme, la déperdition observée a dépassé la déperdition théorique, ce qui était probablement dû à la fusion du tube à essais.

Une quantité considérable de peroxyde manganique n'ayant pas été attaquée par l'échauffement avec du chlorate, quelques expériences ont été faites dans le but d'établir si une quantité moins grande de peroxyde était capable d'effectuer la décomposition complète du sel.

Dans une expérience, j'ai employé moins de 1 pour 100 de peroxde, et, quoique le dégagement de gaz fût très lent (l'échauffement a duré 5 heures 20), j'ai obtenu finalement la quantité presque théorique d'oxygène.

Une quantité encore moins grande de peroxyde attaque également le chlorate, mais beaucoup plus lentement. J'ai employé, dans un cas, 0.1 pour 100 de peroxyde, et, après 22 heures 40 d'échauffement, 6.289 pour 100 seulement d'oxygène ont été mis en liberté. Un accident de laboratoire a empêché la continuation de cette expérience.

Dans tous les cas où la quantité de peroxyde est très petite, le chlorate blanc couvre les grains et l'on ne voit que très peu de points noirs. Lorsqu'on chauffe un mélange de ce genre, il est curieux d'observer la formation et la croissance de taches grises qui se produisent autour des grains et se propagent jusqu'à ce que la masse tout entière devienne uniformément grise.

Il a semblé intéressant d'étudier le cours de ce changement, et, à cet effet, une petite quantité de chlorate de potasse a été placée dans un tube à essais avec un seul grain de peroxyde. Le tube à essais a été inséré dans un tube plus large ayant au fond un peu d'asbeste, et un thermomètre a été placé tout près du fond du tube intérieur. Un microscope avec un objectif de 4 pouces a été arrangé horizontalement, de façon qu'on puisse observer le grain sur lequel la lumière d'un bec à gaz était concentrée au moyen d'une lentille. Le bas du tube extérieur a été placé sur la flamme d'un bec à gaz, et, la température ayant atteint 350°, on a pu constater des signes de fusion autour du grain

de peroxyde, et la masse noire semblait reluire comme si elle était humectée ou attaquée. Comme il était impossible de maintenir une température constante, on l'a élevée jusqu'à ce que le chlorate tout entier ait été fondu. A ce moment, le grain de peroxyde s'est brisé en fragments minimes dont chacun offrait un foyer de dégagement de gaz. Par le refroidissement, la masse fondue a pris une coloration d'œillet, comme s'il s'était formé du permanganate. Cette coloration ne pouvait pas être due au ferrate potassique, la nuance produite par ce composé étant toute différente.

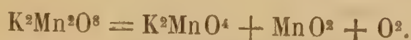
Dans une autre expérience que j'ai mentionnée plus haut, 1 gr. 4402 de chlorate ont été chauffés dans la vapeur de mercure pendant 10 heures devant le microscope. La déperdition n'a été que de 0.167 pour 100. Un fragment de peroxyde granulaire pesant 0 gr. 0002 ou 0.014 pour 100 y a alors été introduit et l'échauffement a été recommencé. Des particules minimes se sont bientôt détachées du fragment, et le chlorate fondu circulait entre le verre et le reste du sel, en emportant ces particules. Le tube refroidi présentait l'aspect si souvent observé : la tache grise s'était répandue à une certaine distance du grain. On a continué de chauffer pendant 4 heures et demie, et une partie du chlorate est entrée en fusion. La perte a été de 0.847 pour 100. La masse refroidie était colorée en jaune d'œillet.

Dans l'expérience avec la pyrolusite, un cristal brillant de ce minéral provenant de Windsor, Nova scottia, a été placé dans un tube à essais contenant du chlorate de potasse réduit en poudre. Le tube a été chauffé dans la vapeur de mercure devant le microscope. Le chlorate a bientôt commencé à fondre au contact du cristal, et l'on a pu observer que l'action se produisait sur la surface de celui-ci. Le cristal s'est ensuite cassé en petits fragments en forme d'aiguilles, et, au bout de 55 minutes, la fusion du sel était complète. Après le refroidissement, la masse était jaune d'œillet.

Le dégagement de chlore pendant l'action du peroxyde manganique sur le chlorate de potasse et la couleur œillet qui se produit lorsque le composé manganique est employé en petite quantité semblent indiquer que la formation de permanganate est pour quelque chose dans le dégagement rapide d'oxygène. Différents chimistes ont formulé cette supposition. J'ai institué plusieurs expériences en vue de mettre en lumière ce point.

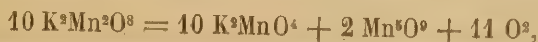
Une expérience a été faite dans le but de déterminer la température à laquelle le permanganate de potasse entre en décomposition. Plusieurs cristaux de permanganate desséchés à l'air ont été réduits en poudre et chauffés dans la vapeur de mercure. Du gaz a commencé à se dégager vers 250°; à 260°, le dégagement était rapide, et, à 275°, la décomposition était terminée. La masse dans le tube ne s'était pas fondue, mais elle était presque complètement noire et fournissait, par l'addition d'eau, une solution verte intense. La déperdition par l'échauffement a été de 11.176 pour 100. Dans deux autres expériences, elle a été de 12.14 et 12.136 pour 100.

On trouve d'ordinaire dans les manuels de chimie que le permanganate de potasse est décomposé par la chaleur en manganate de potasse, peroxyde manganique et oxygène, suivant l'équation :



$$K^2Mn^2O^8 = K^2MnO^4 + MnO^2 + O^2.$$

En prenant le nombre 55 pour le poids atomique du manganèse, cette décomposition implique le dégagement de 10.126 pour 100 d'oxygène. Le nombre 11.176 précédemment obtenu correspond plutôt à l'équation :



$$10\ K^2Mn^2O^8 = 10\ K^2MnO^4 + 2\ Mn^5O^9 + 11\ O^2,$$

qui exige 11.139 pour 100 d'oxygène.

Le nombre 12.14 correspond à l'équation :



$$5\ K^2Mn^2O^8 = 5\ K^2MnO^4 + Mn^5O^8 + 6\ O^2,$$

qui exige 12.15 pour 100 d'oxygène. Du reste, il ne faut pas attacher une trop grande importance à ces résultats, attendu que le permanganate de potasse employé n'était

probablement pas bien pur; c'était simplement un échantillon bien cristallisé du sel du commerce.

Plusieurs expériences ont été faites pour étudier l'influence de la présence de diverses quantités de permanganate de potasse sur la décomposition du chlorate potassique au contact du peroxyde manganique. Dans quatre expériences, on a ajouté au chlorate respectivement 0.151, 0.201, 0.449 et 0.491 pour 100 de permanganate. On a trouvé qu'à mesure que la quantité de permanganate augmentait, celle de chlore mis en liberté diminuait; dans la dernière expérience, il ne s'est point dégagé de chlore. Dans la première, où une très petite quantité de permanganate a été employée, la quantité de chlore a été notablement inférieure à celle fournie par le chlorate et le peroxyde granulaire sans addition de permanganate. La présence du permanganate diminue donc le taux de décomposition du chlorate.

Un mélange en parties à peu près égales de chlorate de potasse et de permanganate de potasse a été chauffé dans la vapeur de mercure. Le permanganate a subi sa décomposition usuelle ayant dégagé, au-dessous de 275°, 11.468 pour 100 en poids de gaz. Par un nouvel échauffement dans la vapeur de mercure, il s'est produit un lent dégagement de gaz à 350° et un dégagement plus rapide à 356°. La masse s'est prise en un gâteau, mais ne s'est pas fondue. Le tube a encore été chauffé pendant 35 minutes, mais il ne s'est dégagé que très peu de gaz. La presque totalité de l'oxygène contenu dans le chlorate a été mise en liberté. Le résidu, additionné d'eau, s'est coloré en vert.

Un autre mélange pareil a été chauffé dans la vapeur de mercure. Le dégagement de gaz, rapide au commencement, s'est ralenti ensuite. Plus tard, il est devenu très violent et une portion de la substance solide a été entraînée mécaniquement. La décomposition était complète au bout de 10 minutes. Le résidu ne contenait pas de manganate. La déperdition a été de 0 gr. 2425; la quantité théorique d'oxygène qui pouvait être fournie par le chlorate et le permanganate était de 0 gr. 2404. La différence s'explique par le fait qu'une partie de la substance solide a été entraînée mécaniquement.

Ces expériences semblent indiquer que le manganate potassique ne favorise pas la décomposition du chlorate de potasse et que, quand on chauffe un mélange de chlorate et de permanganate, le premier est décomposé par le peroxyde manganique mis en liberté par le dernier.

Comme il a été mentionné plus haut, lorsqu'on fond du chlorate de potasse avec une petite quantité de peroxyde manganique, la masse fondue se colore, en refroidissant, en jaune d'œillet. Fondue de nouveau sur une flamme, cette masse dégage de l'oxygène, mais la coloration persiste jusqu'à ce que la presque totalité de chlorate de potasse soit décomposée. A ce moment, la masse devient verdâtre, et, par un nouvel échauffement, le résidu fondu offre un aspect brunâtre. Si la couleur œillet est due au permanganate, comme il est très probable, elle semblerait indiquer que le permanganate se reproduit aussi rapidement qu'il est décomposé par la chaleur, car les expériences mentionnées plus haut prouvent que le permanganate se décompose en présence du chlorate de potasse. Lorsqu'on emploie du peroxyde en grandes quantités, la couleur d'œillet est masquée par l'oxyde noir. Cette observation semble fournir la clef de cette question.

De prime abord, il paraît impossible qu'un corps puisse se former à la même température à laquelle il se décompose; mais nous avons un cas quelque peu analogue dans l'ammoniac qui est décomposé par le courant électrique, et, en même temps, si l'on fait passer des étincelles électriques à travers un mélange d'azote et d'hydrogène, il se forme de petites quantités d'ammoniac.

H.-N. Warren (1) a constaté le fait que, lorsqu'on chauffe dans un tube de fer un mélange de chlorate de potasse et de peroxyde de manganèse et qu'on épuise le résidu par de l'eau, on obtient une solution alcaline. J'ai souvent essayé les solutions obtenues par l'épuisement des résidus après l'échauffement dans des tubes à essais, mais jamais je n'ai trouvé la moindre trace d'alcalinité. Le même résultat a été obtenu avec le

(1) *Journal Chem. Soc.*, t. 29, p. 857.

résidu d'un mélange chauffé dans un creuset de platine. Mais si l'on calcine fortement le résidu, sa solution est alcaline.

Eules (1) a démontré qu'il ne se forme pas de perchlorate de potasse, lorsqu'on chauffe un mélange de chlorate de potasse et de peroxyde de manganèse. J'ai trouvé que le perchlorate, chauffé avec du peroxyde dans la vapeur de mercure, ne dégageait pas d'oxygène. J'ai ajouté au résidu un peu de chlorate et chauffé de nouveau le mélange; il s'est dégagé une quantité d'oxygène correspondant à celle qui devait être fournie par le chlorate seul. Cette observation confirme entièrement celle relatée par Eules.

En admettant que le peroxyde subit une modification chimique, d'abord entrant en combinaison et ensuite étant reproduit, il semblait intéressant d'étudier l'influence exercée par l'un des autres oxydes de manganèse, car si un autre oxyde agissait d'une manière semblable, on pourrait s'attendre à ce qu'il se transformât, après l'action, en peroxyde.

J'ai chauffé du peroxyde manganique précipité au rouge sombre dans un creuset de platine et pesé. Ensuite, je l'ai calciné pendant 45 minutes, ce qui devait le transformer en Mn^3O^4. Une portion de cet oxyde a été mélangée avec du chlorate de potasse et chauffée dans de la vapeur de mercure. La masse fondue et le chlorate ont été complètement décomposés, quoique très lentement. Il ne s'est dégagé que très peu de chlore. Le résidu insoluble était un peu plus lourd que l'oxyde employé et en constituait 100.929 pour 100.

Une autre portion de l'oxyde calciné a été chauffée dans un moufle pendant deux heures. Elle a perdu de son poids 1.304 pour 100. L'oxyde ainsi obtenu a été mélangé avec du chlorate et chauffé pendant trois heures dans la vapeur de mercure. Il ne s'est point dégagé de chlore, mais le chlorate a mis en liberté la presque totalité de son oxygène. Le résidu constituait 98.071 pour 100 de l'oxyde employé. Si l'oxyde employé s'était totalement transformé en peroxyde, on aurait dû en collecter près de 114 pour 100.

Il se peut qu'une très petite portion seulement de peroxyde manganique soit transformée dans un autre composé, les autres portions agissant comme foyers de dégagement de gaz. Il est à noter que dans les tubes à essais dans lesquels on chauffe le mélange de chlorate de potasse et de peroxyde de manganèse, on observe toujours sur le verre un dépôt d'une poudre très fine. Celle-ci adhère au verre et ne peut pas être séparée par un simple lavage avec de l'eau. Elle représente probablement une partie du peroxyde reproduit.

Deux opérations ont été faites sur un mélange de chlorate et de noir de platine dans le but de déterminer si une substance supposée chimiquement inerte, mais finement divisée, favoriserait la décomposition du chlorate. Dans la première, 19.345 pour 100 de gaz se sont dégagés pendant une heure. Dans la seconde, le mélange a été chauffé pendant neuf heures et demie. Il s'est dégagé 28.111 pour 100 d'oxygène, de telle sorte que le chlorate était loin d'avoir été complètement décomposé. Le résultat le plus intéressant de ces expériences a été le dégagement de 0.02 pour 100 environ de chlore, ce qui indiquait qu'un platinate ou platinite s'était probablement formé pour se décomposer immédiatement. Cependant, le chlore pouvait aussi provenir du noir de platine préparé en réduisant du chlorure de platine par du formiate sodique.

D'après les résultats des expériences qui précèdent, le mécanisme de l'action sous l'influence de la chaleur du peroxyde manganique sur le chlorate potassique, semble être le suivant :

En premier lieu, le peroxyde agit sur le chlorate avec formation de permanganate, de chlore et d'oxygène :



$$2\,MnO^2 + 2\,KClO^3 = K^2Mn^2O^8 + Cl^2 + O^2.$$

Il se dégage toujours du chlore aussitôt que l'action a commencé. En deuxième lieu,

(1) *Chemical News*, t. 58, p. 247.

le permanganate formé se décompose sous l'action de la chaleur, en fournissant du manganate, un oxyde de manganèse et de l'oxygène. Cette décomposition peut être exprimée par l'équation suivante :



$$K^2Mn^2O^8 = K^2MnO^4 + MnO^2 + O^2.$$

La troisième phase n'est pas aussi claire que les deux précédentes. Il est très improbable que le manganate puisse être transformé en permanganate par l'oxygène du chlorate, car, dans les deux expériences dans lesquelles on a chauffé ensemble du chlorate et du permanganate, on a trouvé du manganate dans le résidu. Il semble plutôt que le manganate subit l'action du chlore produit par l'action du peroxyde sur une nouvelle portion de chlorate :



$$K^2MnO^4 + Cl^2 = 2\,KCl + MnO^2 + O^2.$$

J'ai trouvé, en effet, que lorsqu'on fait passer du chlore dans le résidu obtenu par l'échauffement du permanganate potassique (le résidu étant chauffé dans de la vapeur de mercure), il se produit une absorption de chlore et un dégagement d'oxygène. Mais, dans ce cas, l'action va plus loin. Non seulement le potassium de permanganate est transformé en chlorure de potassium, mais encore une partie du manganèse est attaquée par le chlore et est convertie en chlorure manganeux. Si la même transformation se produisait dans la préparation d'oxygène, la solution obtenue par l'épuisement du résidu avec de l'eau contiendrait du manganèse, ce qui n'est pas le cas. De plus, le chlorure manganeux ne peut pas se trouver à une température élevée en présence du chlorate sans se transformer immédiatement en un oxyde avec dégagement de chlore.

Si le chlore qui se produit par l'action directe du peroxyde sur le chlorate est ainsi absorbé par le permanganate, cette absorption nous explique très bien la très petite quantité de chlore qui est mise en liberté. Dans l'expérience qui a donné lieu au plus grand dégagement de chlore (expérience sur le peroxyde précipité), la quantité de ce gaz ne correspondait qu'à 6 pour 100 du peroxyde en présence, et, comme la réaction a été très violente, il n'est pas improbable qu'une proportion considérable du chlore mis en liberté était due à l'action subséquente du peroxyde sur le chlorate de potasse. Dans l'expérience avec l'oxyde granulaire, la quantité de chlore correspond à un peu plus de 1 pour 100.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 9 janvier 1889.

La séance est ouverte à 5 heures trois quarts. — Présents : MM. Albert Scheurer, Binder, Eugène Dollfus, Durand, Feer, Grosheintz, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Jules Meyer, Schæffer, Stricker, Wild, Nœlting ; total : treize membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. le secrétaire présente un mémoire de M. Sorel sur la fabrication de l'acide sulfurique, qui est renvoyé à l'examen de M. G. Wyss.

M. Léon Lefèvre, ingénieur-chimiste à Paris, demande l'envoi des procès-verbaux du comité de chimie. — Accordé.

Le même demande communication du travail de M. Fischli sur le rouge d'Andrinople. On lui répondra que le rapport de MM. Nœlting et Binder sur ce mémoire est en ce moment sous presse et qu'il le recevra donc prochainement.

Le comité de chimie, à l'occasion de l'élection de son collègue M. Schutzenberger à

l'Institut, envoie au récipiendaire ses plus chaleureuses félicitations et charge son secrétaire de les lui exprimer par lettre.

La question de l'organisation d'un comité de lecture est agitée de nouveau. MM. Camille Kœchlin, Eugène Dollfus, Binder et Nœlting, se réuniront prochainement pour préparer un projet.

M. Nœlting présente son travail complet sur les conditions de formation des rosanilines. — Le comité en demande l'impression.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 13 *février* 1889.

La séance est ouverte à 5 heures trois quarts. — Présents : MM. Albert Scheurer, Binder, Bourcart, Breuer, Eug. Dollfus, Durand, Feer, Galland, Grosheintz, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Schæffer, Stamm, Stricker, Wild, Nœlting; total : seize membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. A. Scheurer lit une lettre de M. Schutzenberger, remerciant le comité des félicitations qu'il lui a adressées à l'occasion de sa nomination à l'Institut.

M. Nœlting lit son rapport sur le travail de M. Wiss, intitulé : *Résumé des nouvelles hypothèses relatives à la chimie dans l'espace.*

Le comité demande l'impression du mémoire de M. Wiss, précédé du rapport de M. Nœlting.

M. Galland présente son rapport sur la note de M. Camille Schœn, relative à la fixation des matières colorantes basiques par l'acide tungstique.

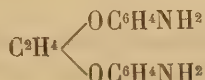
Le comité demande l'impression de ces deux travaux.

M. Albert Scheurer présente une table des matières des procès-verbaux du comité de chimie depuis 1866. Le comité remercie l'auteur de ce travail aussi considérable que méritoire et en demande l'impression.

Le comité de chimie demande l'adjonction de MM. Georges Wyss et Cam. Schœn.

M. Nœlting communique, de la part de M. C. Krohn, une note sur *les éthers éthyléniques des trois amidophénols et les matières colorantes qui en dérivent.*

Les éthers éthyléniques des nitro et des amidophénols ont déjà été décrits par M. Weddige et M. Wagner, dont l'auteur confirme les résultats. Les trois bases amidées :



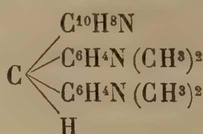
$$C^2H^4 \begin{cases} OC^6H^4NH^2 \\ OC^6H^4NH^2 \end{cases}$$

se distinguent par la coloration que leurs chlorhydrates communiquent à la lignine. Le dérivé para colore le bois en jaune orangé intense, les deux autres seulement en jaune clair. Les matières colorantes azoïques préparées au moyen de ces trois bases sont très différentes, non au point de vue des nuances, qui sont à peu près identiques, mais au point de vue de leur affinité pour la fibre végétale. Les dérivés para teignent très bien directement le coton, les dérivés méta faiblement, enfin les dérivés ortho pas du tout.

L'éthylène paramidophénol diazoté donne avec l'acide α-naphtol-α-sulfonique un beau rouge résistant aux acides, avec la résorcine un orange, avec l'acide salicylique un beau jaune également solides; avec l'acide naphthionique un orange, avec l'acide β-naphtylamine-δ-sulfonique un orange rougeâtre, enfin avec l'acide β-naphtylaminesulfonique de Brœnner un orange plus rouge encore; ces trois derniers colorants virent aux acides.

M. Nœlting communique qu'il a obtenu en commun avec M. Schwartz le triquinolylylemétbane, $CH(C^9H^6N)^3$, en traitant la paraleucaniline ou la pararosaniline par la glycérine, l'acide sulfurique et l'acide picrique. C'est un corps cristallisant en aiguilles insolubles dans l'eau, solubles dans les autres dissolvants usuels, ayant les caractères d'une base triacide. Par oxydation directe, il ne donne pas de matière colorante; les auteurs se proposent d'en étudier les dérivés, en particulier les dérivés nitrés et amidés.

Dans le cours de leurs recherches sur les colorants quinoléiques, ils ont préparé aussi le quinaldyltétraméthyldiamidotriphénylméthane :



qui donne par oxydation un colorant vert.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 13 *mars* 1889.

La séance est ouverte à 5 heures trois quarts. Présents : MM. Albert Scheurer, Binder, Bourcart, Breuer, Eugène Dollfus, Ehrmann, Frey, Grosheintz, Camille Kœchlin, Rettig, Oscar Scheurer, C. Schœn, G. Schœn, Stricker, Wyss, Nœlting; total : seize membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Le comité demande à la Société industrielle de s'abonner pour un an d'abord aux publications suivantes :

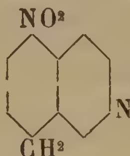
Mittheilungen des technologische Gewerbe-Museums, à Vienne. — *Leipziger Monatschrift für Textil-Industrie*. — *Zeitschrift für angewandte Chemie*, de Ferdinand Fischer.

On arrête enfin définitivement la liste des journaux, dont on rendra compte au comité.

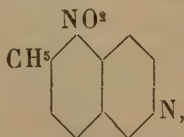
M. Bourcart lit une note sur le dosage de l'alcool au moyen du permanganate et un travail sur une méthode de contrôle dans l'analyse des vins.

M. Nœlting communique au comité quelques nouveaux résultats obtenus dans l'étude des toluquinoléines nitrées et amidées.

L'orthotoluquinoléine donne par nitration un dérivé ana de la constitution :



un corps identique est obtenu en traitant la nitrotoluidine du p. de f. 107° par la glycérine, l'acide picrique et l'acide sulfurique. Dans la nitration de la paratoluquinoléine, il se forme principalement le dérivé ana :



à côté d'un autre corps qui n'a pas encore été étudié et qui est sans doute l'ortho. L'auteur se propose en particulier l'étude des matières colorantes dérivées des amidotoluquinoléines.

M. Nœlting communique quelques notes historiques sur le noir d'aniline.

Le comité de chimie demande que le nom de M. Kuhlmann, qui a fait partie de la Société industrielle pendant les nombreuses années qu'il a passées à Mulhouse, et qui a exercé pendant près de vingt ans les fonctions de président du conseil de l'École de chimie, soit maintenu sur la liste des membres de la Société.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 10 *avril* 1889.

La séance est ouverte à 5 heures trois quarts. — Présents : MM. Oscar Scheurer, Grosheintz, Horace Kœchlin, Camille Kœchlin, Stamm, Wild, Stricker, Bourcart, Eug. Dollfus, Rettig, Wehrlin, Wyss, Cam. Schœn, Nœlting, Binder; total : quinze membres.

M. Albert Scheurer étant absent, la présidence est confiée à M. Oscar Scheurer.

M. le secrétaire donne lecture du procès-verbal de la séance précédente; il est adopté sans observations.

M. Horace Kœchlin a la parole pour faire une communication au sujet de la fixation du rouge de Saint-Denis; le mordant se compose de :

1/2 litre d'acétate de magnésie à 30°;
1/2 litre d'eau;
1/4 de litre d'acétate d'alumine;

ou :

150 grammes de sulfate de magnésie;
50 grammes d'alun;
1 litre d'eau.

On peut remplacer l'alumine par de l'alun de chrome, qui constitue également un mordant pour ces matières colorantes; on passe dans la dissolution alcaline d'une base métallique, de préférence en zincate de soude :

1 litre d'eau;
50 grammes de sulfate de zinc;
100 grammes de soude caustique à 38°.

M. Weber, à Winterthur, fixe les mordants de chrome au zincate de soude à froid.

On teint en 1 heure et demie à 80° avec :

2 à 3 grammes de rouge Saint-Denis;
2 litres 1/2 d'eau;
5 grammes de chaux;
500 grammes de sel de cuisine,

pour 1 mètre de tissu de coton.

Le même bain peut servir pour des teintures ultérieures; il suffit de le nourrir avec de la matière colorante et de la chaux. L'alun, ajouté en petite quantité au bain de teinture, exerce une action favorable.

Ce mordant fixe également les ponceaux, les bordeaux azoïques et d'autres colorants sulfoconjugués, tels que le bleu nouveau de Meister, Lucius et Brüning.

De fort beaux échantillons sont joints à cette communication.

M. Horace Kœchlin a obtenu d'excellents résultats en introduisant dans le blanchiment un facteur nouveau : *la magnésie*, et en appliquant au blanchiment du coton l'eau oxygénée. Il traite pendant six heures au bouillon 5 pièces de 100 mètres avec :

100 litres d'eau;
10 kilogrammes de soude caustique sèche;
30 kilogrammes de savon;
5 kilogrammes de magnésie calcinée;
50 litres d'eau oxygénée.

Ce procédé est trop coûteux pour être pratique, mais il peut être utile quand on est pressé de blanchir. Le blanc est plus beau que celui qu'on obtient par les procédés ordinaires et le tissu est moins fatigué.

L'opération peut se faire dans la cuve de Mather et Platt; on prend alors pour 220 pièces de 100 mètres ou 2200 kilogrammes de coton :

3000 litres d'eau;
400 litres d'eau oxygénée à 12 volumes;
20 kilogrammes de magnésie calcinée;
50 kilogrammes de savon.

Au bout de six heures, on lave, acide, lave et sèche.— Il est préférable de commencer par un passage en acide sulfurique à 2° et de laisser les pièces entassées pendant douze heures.

La soie sauvage (tussah) prend un plus beau blanc quand on ajoute à l'eau oxygénée de la magnésie que quand on y ajoute de l'ammoniaque.

Quand enfin, dans le blanchiment du coton d'après le système Mather et Platt, on additionne la soude caustique de magnésie, on obtient un meilleur blanc. Dans tous ces essais, il est nécessaire de supprimer complètement la présence de l'air; en observant cette précaution, on peut traiter aussi le coton dans la cuve Mather et Platt par un chlorure de chaux relativement fort.

Les membres présents remercient M. Horace Kœchlin pour ses intéressantes communications.

M. Nœlting remet au comité le *Traité de chimie* par M. Wilm, offert par l'auteur. — Des remerciements sont adressés à M. Wilm.

Sur l'avis des membres présents, l'impression des mémoires de M. Rob. Bourcart sur le *dosage des alcools* est votée.

Plusieurs membres du comité signalent ou donnent lecture de résumés de quelques travaux intéressants parus dans les publications périodiques étrangères. — Renvoi au comité de lecture.

La séance est levée à 7 heures.

LES PROGRÈS DE LA TEINTURE PENDANT LE DEUXIÈME SEMESTRE 1888

Par le docteur H. ERDMANN (Résumé) (1).

(*Chemische Industrie*, mars et avril 1889.)

La fin de 1888 a vu éclore des nouveautés et des perfectionnements importants et nombreux. Dans la partie théorique de la chimie des matières colorantes, il a été publié des études très complètes; beaucoup de matières colorantes dont la constitution était mal définie ont été définitivement classées. Il nous suffira de rappeler les ouvrages de Friedlaender, de Nietzki, les études de Witt, le traité de G. Schultz, etc.

Les propriétés tinctoriales des nouvelles matières colorantes et même de beaucoup de pigments anciennement connus, mais peu employés, ont été étudiées avec plus de soin.

On sait combien sont différentes les propriétés des couleurs d'une même classe, d'un même groupe, à l'égard des fibres et des mordants. Ainsi, parmi les azoïques simples, nous voyons le carminaphte (β-oxy-β-azonaphtaline, ou mieux β-naphtalineazo-β-naphtol) (2), qui n'a été employé jusqu'ici que comme couleur pour laques ou vernis, se fixe sur les fibres avec si peu de solidité que les nuances passent déjà à 80° centigrades. On a proposé de mettre à profit la coloration passagère communiquée aux fibres par le carminaphte pour distinguer les différents textiles les uns des autres.

Par contre, dans la même série des azoïques simples, nous trouvons des pigments

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, mai 1889, p. 513.

(2) Suivant la nomenclature adoptée par P. Julius et G. Schultz, on énonce d'abord l'amine qui a formé le dérivé diazoïque, puis, après le suffixe-*azo*-, le phénol ou l'amine qui a été combiné à ce diazo-dérivé.

d'une grande résistance aux agents physiques et chimiques. C'est ainsi que le sel de sodium de l'acide naphtioniqueazo-β-naphtoldisulfonique, préparé avec l'acide β-naphtoldisulfonique R, couleur connue sous le nom de rouge solide D, Bordeaux S, amaranthe, azorubine acide 2 B, est parfaitement solide à la lumière et que des nuances les plus tendres ne pâlissent pas par l'exposition au soleil.

Parmi les couleurs *tétrazoïques* (biazoïques) ce sont toujours les dérivés de la benzidine, de ses homologues et produits de substitution symétriques qui fournissent les couleurs substantives pour coton les plus appréciées. On les emploie de plus en plus aussi sur la laine et sur les filés mélangés laine et coton à cause de leur résistance au foulon; on en tire aussi d'excellents résultats dans la teinture des cotons en cardes et surtout des pâtes à papier. Coulon a trouvé que presque tous les colorants de cette classe sont fixés très complètement par les pâtes à papier. Les bains convenablement montés en *chrysamine*, *benzopurpurine*, *deltapurpurine*, *rozazurine*, *azobleu* ou *benzazurine* sont rapidement et complètement épuisés par la pâte à papier et s'écoulent tout à fait incolores. Comme les couleurs tétrazoïques dérivées des benzidines et homologues agissent à l'égard de beaucoup d'autres matières colorantes à la façon de véritables mordants, Coulon a trouvé économie à teindre les pâtes :

En *rouge*, avec un fond *congo*, remonté en *safranine*.

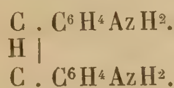
En *rose*, avec un fond *congo*, remonté en roccelline.

En *jaune*, avec un fond de *chrysanine*, teint ensuite en *auranine* avec plus ou moins de safranine pour remonter le ton en orangé.

En *bleu*, avec un fond d'*azobleu* et teinture en *bleu soluble*, *nigrosine*, *campêche*, etc.

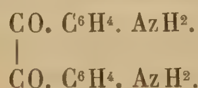
Le succès rapide des couleurs de benzidine a causé de nombreuses tentatives de substitution de nouvelles bases d'amidées aux bases types, benzidine, tolidine, dianisidine et diamidostilbène, dont les dérivés sont patentés par les maisons « Berliner Aktien Gesellschaft fur Anilinfabrikation », Fried. Bayer et Ce d'Elberfeld, Léonhardt et Ce et L. Cassella et Ce.

Mentionnons, pour mémoire seulement, que Kalle et Ce (demande de brevet K, no 6137, brevet accordé sous le no 45371) se servent, pour cet usage, du diamidotolane :



$$\begin{array}{l} C\,.\,C^6H^4AzH^2. \\ H\,| \\ C\,.\,C^6H^4AzH^2. \end{array}$$

et que A.-F. Poirrier et D.-A. Rosenstiehl emploient de même le diamidobenzile :



$$\begin{array}{l} CO.\,C^6H^4.\,AzH^2. \\ | \\ CO.\,C^6H^4.\,AzH^2. \end{array}$$

Ces derniers, dans un brevet additionnel, proposent de diazoter à nouveau le produit de l'union du tétrazobenzyle avec l'α-naphtylamine et de faire réagir ce tétrazodérivé complexe sur des acides naphtolsulfoniques. Ce procédé est une reproduction de celui qui a été employé par Cassella pour la préparation de son noir de naphtol (Brevet no 46252). De plus, il est douteux *à priori* que les diamines ci-dessus puissent être préparées industriellement.

Dans l'intervalle, d'ailleurs on est arrivé à préparer d'autres matières colorantes *substantives*, c'est-à-dire applicables sur coton sans mordant.

Leur constitution n'est pas encore clairement établie, toutefois elles offrent apparemment peu d'analogie avec les dérivés biazoïques de la benzidine.

C'est ainsi que Léonhardt et Ce ont découvert et préparé, sous le nom de brun et d'orangé mikado (mikadobraun, mikado-orange), des pigments qui teignent le coton ou le coton mélangé soie en belles nuances brunes ou orangées, solides au lavage et à la lumière. On les obtient en réduisant l'acide paranitrotoluènesulfonique en solution alcaline par l'acide pyrogallique, l'acide gallique, le tanin, etc.

Tout en ayant beaucoup d'affinité pour le coton, ces colorants laissent la laine absolument intacte.

Une autre classe de nouvelles couleurs substantives offre un intérêt théorique et pratique plus marqué; nous voulons parler de la série de colorants soufrés préparés par Brooke, Simpson et Spiller à Londres, Dahl et Ce à Barmen (*chromogène*) et Geigy à Bâle (*polychromine extra*) connus sous le nom générique de *primulines.*

La primuline n'est pas un azoïque ordinaire. A la distillation sèche, elle fournit la thioparatoluidine décrite par Dahl dans son brevet (éteint) nº 35,790. Elle teint le coton non mordancé en jaune vif. D'après cela, si la primuline n'est pas la substance décrite par Dahl, dans sa demande de brevet nº 3,459, sous le nom de thioparatoluidinesulfonate de sodium, elle s'en rapproche sans doute beaucoup.

La thioparatoluidinesulfonate de sodium, comme la primuline, teint le coton non mordancé à l'ébullition, en jaune vif. Les écheveaux ainsi teints se décolorent dans un bain de nitrite fortement acidulé, avec formation d'un dérivé diazoïque; en passant ensuite en bains alcalins de naphtols ou d'acides naphtolsulfoniques, on obtient des orangés ou rouges très intenses, solides au lavage et assez résistants à la lumière (ingrainroth). Avec les chlorhydrates de métaphénylènediamine et d'α-naphtylamine, on a des bruns; avec les sels de β-naphtylamine ou les acides β-naphtylaminesulfoniques, des orangés plus ou moins jaunes.

Ces nuances résistent bien aux acides, l'*ingrainroth* est solide au foulon. Malgré la complication qui résulte de la production de la matière colorante sur la fibre ou le tissu, ces couleurs de primuline paraissent devoir se faire une place sur le marché.

La « *Badische Anilin und Sodafabrik* » a produit de nouveaux dérivés intéressants du méta-amidophénol qui n'ont de commun que ce point de départ avec les *rhodamines.* Ces derniers colorants (phtaléines du méta-amidophénol) ont fait l'étonnement des praticiens par la pureté et la solidité de leurs nuances les plus tendres. La nouvelle couleur de la Badische Anilin und Sodafabrik, bleu du Nil, donne des nuances également belles et pures. Il est préparé en combinant le chlorhydrate de nitrosodiméthyle (ou diéthyle) méta-amidophénol avec l'α-naphtylamine, sa constitution est exprimée par la formule :

$$H^2Az\ C^{10}H^5 \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown Az \diagup \end{matrix} C^6H^3.Az(CH^3)^2Cl.$$

Il appartient donc à la classe des *oxazines.* Les nuances qu'il produit sur le coton mordancé en tannin et antimoine surpassent en beauté celles que l'on obtient avec le bleu de méthylène.

Un autre concurrent de ce dernier colorant est fabriqué par K. Oehler, à Offenbach, sous le nom de bleu d'éthylène. Ce bleu ne paraît pas être une combinaison unique; il est moins solide aux alcalis et au vaporisage, ce qui peut être attribué à une teneur assez élevée en *méthylène-azur,* dérivé décrit par Bernthsen (1).

Dahl et Ce ont mis sur le marché un bleu appartenant à la classe des *indulines.* Ce *bleu de paraphénylène* donne sur les fibres des nuances qui foncent beaucoup par l'oxydation, par exemple au moyen des chromates. Les tons foncés presque noirs, ainsi obtenus, sont extraordinairement solubles.

Dans la classe des couleurs du diphényleméthane, découverte par H. Caro et A. Kern, et plus spécialement étudiée par Fehrmann (2), l'auramine :

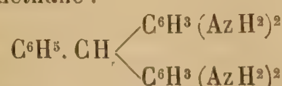
$$(CH^3)^2Az.C^6H^4.C.C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ | \qquad \\ AzH$$

est resté le seul composé industriellement intéressant.

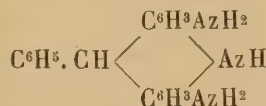
(1) *Annalen der Chemie,* 175, p. 230.
(2) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft,* t. 8, p. 253, et t. 10, p. 148.

Parmi les dérivés du triphénylemethane, nous avons à signaler, au contraire, plusieurs nouveaux pigments pleins d'intérêt :

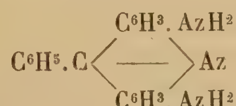
K. Oehler fabrique, sous le nom de *benzoflavines*, une série de composés obtenus en condensant la métaphénylènediamine (ou ses homologues) avec la benzaldéhyde. Il se forme un tétramidotriphénylemethane :



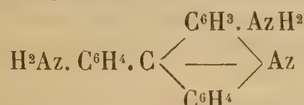
qui, traité par l'acide chlorhydrique chaud, perd de l'ammoniaque et fournit une diamidohydrophényleacridine :



Celle-ci s'oxyde déjà à l'air, mieux par le perchlorure de fer, en donnant une base colorante, la benzoflavine :

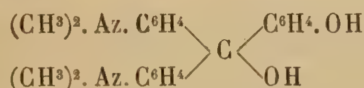


Celle-ci est une diamidophényleacridine, isomère de la phosphine (chrysaniline de Girard), dont la constitution est représentée, comme on sait, par la formule :



La benzoflavine fournit des nuances très solides au lavage; elle souffre moins que l'auramine de l'action des acides. L'acide chlorhydrique concentré fait virer la benzoflavine teinte sur fibre en rouge orangé. Malheureusement, elle est aussi peu solide à la lumière que l'auramine.

Le bleu breveté (Patentblau), de la maison « Farbwerke, Vorm. Meister, Lucius et Brüning », bleu très verdâtre pour laine, est un acide sulfonique du métaoxytétraméthylediamidotriphénylecarbinol :



On l'obtient en condensant l'aldéhyde benzoïque métahydroxylée (ou métaamidée) avec la diméthylaniline (ou la diéthylaniline) et oxydant la leucobase formée. Ce bleu doit remplacer le carmin d'indigo ou s'associer à lui; mais il est très cher et résiste insuffisamment au savon et au foulon.

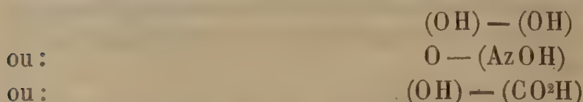
Il a été publié de nombreuses et intéressantes études sur la théorie des *couleurs mordantes*. Liebermann et Kostanecki ont montré, il y a quelques années (1), que les couleurs d'anthracène ne montent sur les mordants métalliques que lorsque leur molécule contient deux hydroxyles ortho, comme c'est le cas pour l'alizarine.

Cette règle a été étendue depuis, par les recherches de Goldschmidt et Strauss (2) et de Kostanecki (3), aux couleurs dérivées de la benzine ou de la naphtaline. Elle se formule dans un énoncé général.

Les couleurs se fixent sur les fibres à la manière de l'alizarine (c'est-à-dire avec les oxydes métalliques), lorsque leurs molécules offrent la fonction d'orthodiphénol (ortho-

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 18, p. 2145.
(2) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 20, p. 1607.
(3) *Bulletin de Mulhouse*, 1888, p. 538.

dioxy-), d'orthoquinonoxyme ou d'acide orthooxycarbonique; donc, lorsqu'elles contiennent, jouant le rôle ortho l'un par rapport à l'autre, les radicaux :



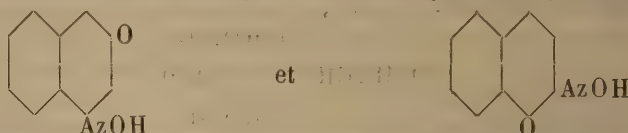
$$(OH) - (OH)$$

ou : $$O - (AzOH)$$

ou : $$(OH) - (CO^2H)$$

des combinaisons qui ne remplissent pas ces conditions peuvent fournir des sels métalliques colorés, souvent insolubles, mais qui cependant ne se fixent pas à la fibre.

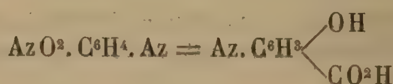
Nous voyons ces conditions réalisées par les nitrosonaphtols (1-2) et (2-1) :



que la maison Holliday et fils vend sous les noms de *gambine R* (rea) et *gambine Y* (yellow). Ce sont des pâtes verdâtres que l'on teint ou que l'on imprime à la manière des pâtes d'alizarine avec de la crème de tartre et du bichromate de sodium ou de l'acétate de chrome, pour obtenir des tons bruns, ou bien avec le sulfate de fer pour avoir des nuances olive. Ces nuances sont peu solides à la lumière ou au savon; elles passent aisément au vaporisage. Néanmoins, elles peuvent offrir quelque intérêt, comme substituts d'alizarine, à cause de leur extrême bon marché.

L'emploi des nitrosonaphtols comme couleurs mordantes n'est d'ailleurs pas nouveau. Il y a plusieurs années que la maison Gans et Ce livre au commerce un pigment analogue, le vert de naphtol β, qui n'est autre que l'acide nitroso-β-naphtolsulfonique de Hoffmann.

Les azoïques nitrés que l'on prépare d'après Nietzki (1) avec les acides salicylique ou naphtoïque nitrés offrent un intérêt industriel plus marqué. Sous le nom de jaune d'alizarine, la maison Farbwerke, Vorm. Meister, Lucius et Brüning, prépare, depuis plusieurs mois, l'azoïque obtenu avec le dérivé diazoïque de la métanitraniline et l'acide salicylique :



$$AzO^2.C^6H^4.Az = Az.C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} OH \\ CO^2H \end{matrix} \right.$$

Ce pigment, qui s'applique sur la laine chromée, à la manière des véritables couleurs d'alizarine, est d'une grande solidité à la lumière et au foulon. Il est employé comme substitut des extraits de bois jaune.

L'application des couleurs d'alizarine à la teinture de la laine a été traitée d'une façon très complète dans une monographie avec échantillons, publiée par la « Badische anilin und Sodafabrik ». C'est en 1878 que cette usine a tenté de substituer le rouge d'alizarine artificiel à la garance pour la teinture solide des lainages. Depuis, elle a fourni toute une gamme de nuances variées pour le même objet :

En 1879 — l'orangé d'alizarine;
En 1880 — la galléine, la céruléine et le bleu d'alizarine;
En 1885 — le marron d'alizarine;
En 1886 — le bleu d'anthracène, la galloflavine;
En 1887 — le noir d'alizarine.

Les deux derniers pigments, la galloflavine et le noir d'alizarine, complètent cette série en ce sens qu'en variant la dose de ces substances dans des mélanges d'une ou plusieurs d'entre elles, il est possible d'obtenir les nuances les plus variées, depuis les tons les plus clairs jusqu'au noir le plus nourri.

---

(1) *Moniteur scientifique.*

Le noir d'alizarine n'est pas un dérivé de l'anthracène, mais bien de la naphtaline. Il n'est autre, d'ailleurs, que le produit préparé, dès 1861, par Roussin lors de sa tentative de synthèse de l'alizarine, dénommé par lui, à cause de son analogie avec cette substance, sous le nom de naphtazarine, et que Liebermann a reconnu comme une dioxynaphtoquinone. La valeur de cette naphtazarine comme matière colorante a été méconnue pendant plus d'un quart de siècle, à cause du peu d'intérêt de ses laques d'alumine et de fer. Les nuances qu'on produit sur les cotons mordancés avec ces oxydes s'obtiennent aussi bien avec des extraits de bois et à meilleur marché. C'est R. Bohn qui a découvert les excellentes propriétés tinctoriales de sa laque de chrome, noire intense. La naphtazarine est vendue à l'état de dérivé bisulfitique soluble, sous le nom de noir d'alizarine S (ou noir d'alizarine S W en pâte). Avec 20 pour 100 de pâte, on obtient sur laine chromée un noir intense, très beau et solide. Avec 3 pour 100 de pâte (plus ou moins), on obtient des gris de fer également très appréciés.

Tous les autres pigments de la liste ci-dessus se fixent d'ailleurs au chrome, sauf le rouge et l'orangé d'alizarine que l'on teint sur mordants d'alumine, de fer ou sel d'étain. On ajoute au bain de couleur 1 pour 1000 d'acide acétique à 8° Baumé, un peu plus et jusqu'à 2 pour 1000 lorsque l'eau employée est très dure. Pour produire des nuances mode foncées et pour la teinture des draps militaires, on associe au noir d'alizarine le brun, le bleu d'alizarine ou la céruléine. On prétend que les draps ainsi teints ne blanchissent pas par l'usure, comme cela arrive toujours avec les draps teints en indigo.

D'après les indications de Brunck, on solubilise depuis longtemps le bleu d'alizarine au moyen des bisulfites. Récemment, il a été demandé un brevet (1) pour toute une série de dérivés sulfoconjugués du bleu d'alizarine, de nuances bleues, bleues-vertes et vertes. Ces produits n'ont pas encore fait leurs preuves.

L'extension toujours croissante de la consommation des colorants artificiels a comme corollaire inévitable une diminution lente, mais incessante, de la production des couleurs naturelles. C'est ainsi que les exportations de bois de campêche sont en notable diminution dans les pays d'origine; à Cap-Haïti, elles sont devenues presque nulles; les forêts voisines de la côte sont entièrement abattues et il manque de moyens économiques de transport pour exploiter les autres.

La récolte des indigos Bengale a produit, en 1888, à peu près 130,000 maunds (2), récolte à peu près moyenne d'après la production des dix dernières années. La baisse de prix continue toujours sur cet article, et il est probable que l'apport sur le marché des indigos provenant des variétés d'*indigofera* sauvages que l'on a commencé à exploiter en divers endroits de l'Afrique orientale, contribuera à le déprécier encore. Rawson et Knecht (3) ont analysé quelques échantillons de ces indigos d'Afrique et y ont trouvé en moyenne 40 pour 100 de matière colorante (indigotine avec des quantités variables d'indérubine).

Cochenhausen (4) a comparé entre elles les méthodes d'analyse des indigos.

R. Lepetit (5) a complété les tables de Hummel et Knecht pour l'analyse des couleurs fixées sur les tissus. Rappelons, dans cet ordre de travaux, l'étude de G. Domergue qui a paru dans le *Moniteur* de Quesneville (6) et les essais photochimiques de Mills et Buchanan, dont nous avons rendu compte.

Les *soies sauvages*, et sous ce nom nous entendons toutes celles qui sont produites par d'autres insectes que le ver du mûrier (Bombyx mori) acquièrent de jour en jour une plus grande importance, depuis que l'on a réussi à ramollir et à filer leurs cocons. Le blanchiment de ces soies ne peut être produit, comme celui de la soie type, par un

(1) N° 8868, du 11 octobre 1888. — Voir *Moniteur scientifique*, janvier 1889.
(2) Le bazar-maund de Calcutta = 37 kilogr. 220.
(3) *Journal of the Dyers and Color.*, t. 4, p. 66.
(4) *Leipziger Monatsschr. f. Textilindustrie* 1888, p. 406, 456, 506.
(5) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1888, p. 535 et 547.
(6) Janvier 1889, p. 25.

simple bain de savon; mais il s'obtient sans peine par le concours de l'eau oxygénée et le vaporisage.

Les plus importantes de ces soies, que l'Asie fournit en abondance, sont celles que sécrète le ver à soie du chêne (Autheraæ Pernyi et Yama mayu) dont la France seule importe annuellement plus de 6,000 balles; celle du ver du ricin (Attacus cynthia) et celle du tussah ou tussur (Antherea mylitta), qui se consomme surtout en Angleterre.

Cette dernière a été étudiée chimiquement par Bastow et Appleyard (1), qui ont trouvé qu'elle diffère beaucoup de la soie ordinaire; elle contient 2 à 3 pour 100 d'azote de moins et sensiblement plus d'oxygène; elle résiste mieux aux réactifs, soude caustique, acide chlorhydrique, acide chromique.

Pour compléter ce tableau des travaux scientifiques ou pratiques qui ont été publiés sur les matières colorantes et les fibres textiles dans ces derniers temps, il ne nous reste plus qu'à rappeler au souvenir de nos lecteurs les travaux de Horace Kœchlin et de Scheurer, présentés à la Société industrielle de Mulhouse, sur le blanchiment des cotons. Ces études ont paru dans le *Moniteur* de Quesneville, numéro de mars, et il est inutile que nous en fassions ici plus ample référence.

CHOIX DE BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES ET SUR CEUX QUI S'Y RAPPORTENT

Année 1888. — Décembre.

ARTS CHIMIQUES.

PRODUITS CHIMIQUES.

— 193686. — 23 octobre 1888, Fischer, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé pour la production et le traitement ultérieur des dérivés oxydants du chlorure orthonitrobenzyle.

— 193801. — 20 octobre 1888, Fallois et Tamine, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Traitement des phosphates.

— 193871. — 23 octobre 1888, Bouchaud-Praceiq, à Angoulême (Charente). — Procédé de solidification des liquides en général par l'application nouvelle et un traitement spécial des silicates et silico-aluminates métalliques.

— 193907. — 5 novembre 1888, Vincent, boulevard Saint-Germain, 22, Paris. — Régénération de la strontiane et de la baryte.

— 194071. — 13 novembre 1888, Société Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer et Cᵉ, representée par Dittmar, avenue de l'Opéra, 37, Paris. — Procédé de fabrication de diéthylsulfoneméthyléthylméthane.

— 194115. — 15 novembre 1888, Bénard, rue Duméril-Saint-Marcel, 8, Paris. — Procédé consistant à donner chimiquement l'apparence nacrée, soit blanche, verte, bleue, rose ou rouge, à toutes formes de peignes en corne, articles de fantaisie relatifs à la coiffure et garniture d'éventails également en corne.

— 194200. — 19 novembre 1888, Société John Casthelaz Brucre et Cᵉ, rue Croix-de-la-Bretonnerie, 10, Paris. — Fabrication instantanée des sels de soude caustiques.

— 194220. — 20 novembre 1888, Swinborne (les sieurs), représentés par la Société Sautter et de Mestral, rue Baillif, 11, Paris. — Perfectionnements dans le traitement du cuir ou de la peau pour l'obtention de matières gélatineuses.

---

(1) *Journal of the Society of Dyers and Color.*, t. 4, p. 88.

— 194205. — 19 novembre 1888, Couailhac, rue Gounod, 8, Paris. — Procédés et appareils pour le blanchiment et l'épuration des corps gras, des alcools et autres liquides.

MATIÈRES COLORANTES, ENCRES.

— 193805. — 29 octobre 1888, Société Gilliard, P. Monnet et Cartier, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de préparation de nouvelles matières colorantes de nuances rouge, violet, bleu et vert.

— 194032. — 10 novembre 1888, Société anonyme, Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de préparation de matières colorantes de la classe des indulines solubles dans l'eau.

— 194061. — 12 novembre 1888, Société Gilliard, P. Monnet et Curtier. — Même représentant. — Préparation de nouvelles matières colorantes et de nouvelles matières premières devant servir à produire de nouveaux colorants par la nitrosation.

— 194062. — 12 novembre 1888, Société anonyme, Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de production de matières colorantes ressemblant aux indulines.

— 194103. — 14 novembre 1888, Williams, représenté par la Société Louis Gudman et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, à Paris. — Perfectionnement dans les procédés de fabrication de matières colorantes.

— 194104. — 14 novembre 1888, Williams. — Même représentant. — Nouvelles matières colorantes.

— 194158. — 20 novembre 1888, Charbier et Dubucq, rue Furtado, 67, Bordeaux. — Encre communicative sans mouillage.

CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMERIE.

— 193769. — 27 octobre 1888, Chancy, rue Jenner, 23, Paris. — Perfectionnements dans les appareils à distiller les corps gras.

— 194207. — 19 novembre 1888, Marix, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé de circulation pour obtenir la séparation de la glycérine des corps gras en autoclave.

— 194019. — 10 novembre 1888, Compagnie du ciment Tachéolambe et produits similaires, représentée par la Société Jacquelin, Barroud et Ce, boulevard Saint-Michel, 30, Paris. — Produit nouveau dénommé : *Enduit obturateur*, et destiné à enduire, à l'intérieur, des fûts devant contenir des huiles végétales et minérales et autres substances de même nature.

BOISSONS.

— 193989. — 7 novembre 1888, Kuhn, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé de pasteurisation des bières, vins, cidres, lait et autres liquides, spécialement destinés à permettre leur vente et leur expédition en fûts de toutes contenances.

VIN, ALCOOL, ÉTHER, VINAIGRE.

— 193693. — 24 octobre 1888, Saffray, avenue des Ternes, 102, Paris. — Nouveau procédé d'amélioration des boissons fermentées et des vinaigres.

— 193838. — 31 octobre 1888, Philippart, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveau procédé d'épuration et de purification des flegmes et des alcools d'industrie.

— 193974. — 7 novembre 1888, Godefroy, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de purification des flegmes d'industrie par un mélange chimique hydrooxygénant.

SUBSTANCES ORGANIQUES, ALIMENTAIRES ET AUTRES, ET LEUR CONSERVATION.

— 194036. — 14 novembre 1888, Contant, rue des Tapissiers, 20, Reims. — Procédé nouveau de conservation des bois, cuirs, tissus et matières perméables.

— 193982. — 8 novembre 1888, Poehl, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau procédé pour conserver les aliments.

ARTS TEXTILES.

TEINTURE, APPRÊTS ET IMPRESSIONS, PAPIERS PEINTS.

— 194044. — 12 novembre 1888, Valette, représenté par Digeon, rue de Lancry, 36, Paris. — Procédé de fabrication des couleurs employées dans la fabrication des papiers peints.

MINES ET MÉTALLURGIE.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER.

— 193864. — 30 novembre 1888, Du Bois, représenté par Casalonga, rue des Halles, 15, à Paris. — Procédé de fabrication de cuivre siliceux.

— 193888. — 3 novembre 1888, Bull, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé perfectionné pour la fabrication des alliages et composés métalliques.

— 193932. — 8 novembre 1888, Bernard, à Beaucourt (territoire de Belfort). — Procédé chimique à l'effet d'obtenir sur les métaux des dépôts métalliques ou des combinaisons avec les métalloïdes.

— 194181. — 17 novembre 1888, Maussier, à Saint-Galmier (Loire). — Procédé de fabrication métallurgique de l'aluminium.

PAPETERIE.

— 193697. — 24 octobre 1888, Mallary, représenté par la Société Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Perfectionnements dans la méthode de traiter l'esparto-grass et autres matières fibreuses pour la fabrication du papier.

194222. — 20 novembre 1888, Société Blanchet frères et Klébert et le sieur Schlumberger, représentée par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Perfectionnements dans la préparation des papiers de sûreté.

Année 1889. — Janvier.

ARTS CHIMIQUES.

PRODUITS CHIMIQUES.

— 194228. — 20 novembre 1888, Gossage et Mathieson, représentés par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication du sulfure de sodium ou du sulfure de potassium extraits de leurs sulfates.

— 194274. — 22 novembre 1888, Greening, Peck et Potts, représentés par la Société Matray et Cie, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Procédé de fabrication ou composition pouvant être employée pour remplacer l'ivoire, la corne, la baleine, le caoutchouc, la gutta-percha et autres substances et pouvant également servir d'enduit ou vernis hydrofuge ou à d'autres usages.

— 194293. — 23 novembre 1888, Langstaffe et Peckover, représentés par la Société internationale des inventions modernes, boulevard Saint-Germain, 30, Paris. — Système d'appareil pour purifier et adoucir l'eau et pour prévenir les incrustations.

— 194301. — 23 novembre 1888, Société Solvay et Cᵉ, représentée par Roussel, rue de Bondy, 48, Paris.— Perfectionnements apportés à la fabrication du chlore et du chlorure de chaux.

— 194335. — 26 novembre 1888, Marié-Davy, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 93, Paris. — Nouvel appareil d'épuration des eaux dit : *filtre en étoffe peluchée.*

— 194339. — 22 novembre 1888, Witterlé, à Saint-Ahras (Constantine). — Procédé nouveau concernant l'enrichissement des phosphates de chaux traités par l'acide pyroligneux provenant de la distillation sèche des bois et autres produits à utiliser.

— 194559. — 4 décembre 1888, Masson, représenté par Maulvant, rue de Richelieu, 15, Paris. — Procédé d'épuration des liquides résiduaires quelconques et notamment les eaux d'égouts.

— 194569.— 4 décembre 1888, France, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication des cols, poignets, devants de chemise et autres objets analogues avec des composés de pyroxiline.

— 194570.— 4 décembre 1888, France, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication du celluloïd et des composés similaires, ainsi que dans les appareils employés à cet effet.

— 194571. — 4 décembre 1888, Société A. Léonhardt et Cᵉ, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Production des isomères oxydiphénylamines oxyphényletylamines et leurs homologues.

— 194585. — 5 décembre 1888, Mourlot fils, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveau vernis antioxyde.

— 194597. — 10 décembre 1888, Moritz-Traube, représenté par la Société Freydier-Dubreul et Janicot, rue de l'Hôtel-de-Ville, 31, Lyon. — Nouveau procédé pour produire le bioxyde d'hydrogène (eau oxygénée).

— 194614. — 6 décembre 1888, Winssinger, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé pour la fabrication du phosphate bicalcique dit : *phosphate précipité.*

— 194840. — 7 décembre 1888, Notkin et Marix, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé de distillation continue et de classification des produits par la vapeur d'eau.

— 194653. — 8 décembre 1888, Vincent et Delachanal, représentés par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Procédé de fabrication de l'iodoforme.

— 194674. — 10 décembre 1888, Société John Casthelaz, Bruère et Cᵉ, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, 19, Paris. — Nouveau procédé de fabrication industrielle perfectionnée des carbonates de soude à dix équivalents d'eau en pain ou en neige.

— 194716.— 14 décembre 1888, Gayon, rue de la Benauge, 56, Bordeaux. Appareil à distiller.

— 194784. — 15 décembre 1888, Boulet fils, Donnard et Contamine, représentés par Lafontaine, rue Lepeletier, 22, Paris. — Appareil jumeau à déplacement pour l'extraction des matières grasses, de l'huile, du soufre et tous autres produits, ou pour la préparation des extraits, des teintures, du dégraisssage des laines, au moyen des vapeurs de tous produits extracteurs, tels que eau, alcool, benzine, sulfure de carbone, essence de pétrole, et, en général, tous produits volatils.

— 194813. — 14 novembre 1888, Kolbe, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé de fabrication de l'acide paraoxybenzoïque.

— 194824. — 17 décembre 1888, Fure et Witting, représentés par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36. Paris. Procédé d'extraction de l'amidon des eaux de lessive provenant de la cuisson de la paille et autres succédanés du chiffon, etc.

— 194908. — 20 décembre 1888, Société dite : Farbenfabriken, Worm, Frieder, Bayer et Cᵉ, représentée par Dittmar, avenue de l'Opéra, 37, Paris. — Procédé de fabrication de rhodamines dérivées de l'acide succinique.

MATIÈRES COLORANTES, ENCRES.

— 194406. — 28 novembre 1888, Martius, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Préparation de nouvelles matières colorantes oranges et rouges.

— 194675. — 10 décembre 1888, Société dite : Farbenfabriken, Worm, Friedz, Bayer et Cᵉ, représentée par Dittmar, avenue de l'Opéra, 37, Paris. — Procédé de fabrication de matières colorantes azotées jaunes, rouges jusqu'à rouges brunes, violettes et bleues teignant directement.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIBLES.

— 194377. — 27 novembre 1888, Luneau, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Étuve à circulation hélicoïdale pour le séchage de la poudre, des salpêtres et de toutes matières pulvérulentes.

— 194656. — 8 décembre 1888, de Daumen et Strauss-Collon, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Fabrication perfectionnée de nitroglycérine et de dynamite.

— 194785. — 15 décembre 1888, Lamy, représenté par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris.—Procédé et appareil pour fabriquer des cartouches de matière explosible.

— 194787. — 15 décembre 1888, Ducrétet, rue Claude-Bernard, 75, Paris. — Perfectionnements dans la construction des amorces à fil métallique dites de quantité, et pouvant au besoin servir d'amorce de tension.

— 194792. — 15 décembre 1888, Maxim, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements dans les explosifs et dans les appareils servant à leur fabrication.

— 194803.— 17 décembre 1888, Hengst, représenté par Levesque, rue de Malte, 48, Paris. — Poudre explosible sans flamme et sans fumée.

— 194905.— 20 décembre 1888, Skoglund, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Matière explosive nitreuse.

CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMS.

— 194495.— 1ᵉʳ décembre 1888, Société anonyme des parfums naturels de Cannes, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Méthode d'épuration des corps gras extraits par les dissolvants volatils.

— 194496. — 1ᵉʳ décembre 1888. — La même Société. — Procédé et appareils d'épuration des corps gras extraits par les dissolvants volatils.

— 194712. — 10 décembre 1888. Crawford, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements dans les presses servant à extraire les jus et les huiles des végétaux.

— 194764. — 19 décembre 1888, de Werchin, à Meslay (Loir-et-Cher). — Combinaison de miel aux alcalins pour servir de savon et aux mêmes usages que les savons à l'huile.

— 194833.— 17 décembre 1888, Schnaufer et Hupfeld, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Substitut du musc.

— 194837. — 20 décembre 1888, Richard-Lagerie (dame), grande rue, 259, Roubaix. — Nouveau genre de savon de toilette dit : *savon polychrome* donnant l'agglomération finale à chaud des plaques ou morceaux de savon réunis à froid par pression.

ESSENCES, RÉSINES, CIRES, CAOUTCHOUC.

— 194251. — 21 novembre 1888, Champeau, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Composition pour le nettoyage de tous objets en cuir jaune.

— 194332. — 26 novembre 1888, Bruck, rue Gay-Lussac, 14, Paris. — Procédé de solidification des huiles de pétrole et de naphte brutes ou raffinées dont le produit est désigné sous le nom de *pétrole solide*.

— 194527. — 3 décembre 1888, Harrach, représenté par la Société internationale des inventions modernes, boulevard Saint-Germain, 30, Paris. — Nouveau vernis et procédé servant à sa fabrication.

— 194550. — 4 décembre 1888, Kiel, représenté par la Société Marillier et Robelet, boulevard Bonne-Nouvelle, 42, Paris. — Perfectionnements apportés dans la fabrication de composés vulcanisés plastiques.

— 194592. — 7 décembre 1888, Pernon, Avignon. — Procédé de fabrication du cirage pour la chaussure.

— 194655. — 8 décembre 1888, de Dahmen et Strauss-Collin, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. Fabrication perfectionnée de matière oléagineuse avec les hydrocarbures, application pour la saponification et autres usages.

SUCRE.

— 194315. — 24 novembre 1888, Société V. et E. Carbonnelle frères, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé d'épuration des jus sucrés et sirops.

— 194399. — 28 novembre 1888, Baumgarth, représenté par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Procédé et appareil pour la purification du sucre brut dans les centrifuges.

— 194615. — 17 octobre 1888, Berthaut et Mazeau, Saint-Denis (île de la Réunion). — Procédé de fabrication ayant pour but de transformer complètement les mélasses en sucre.

BOISSONS.

— 194518. — 3 décembre 1888, Lenz, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. Nouveau procédé de fabrication de maltose cristallisée.

— 194519. — 3 décembre 1888, le même. — Nouveau procédé pour la fabrication du sirop incolore de maltose, dit : *sirop blanc*.

— 194594. — 8 décembre 1888, Duval, Mouchy-de-Preux (Pas-de-Calais). — Fabrication économique de la bière.

— 194904. — 20 décembre 1888, Société générale de maltose, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveaux procédés pour la fabrication de la maltose et la fermentation des matières amylacées.

VIN, ALCOOL, ÉTHER, VINAIGRE.

— 194546. — 4 décembre 1888, Lebeuf, boulevard Saint-Germain, 9, Paris. — Concentration des moûts de toute nature.

— 194599. — 14 décembre 1888, Budin, place Saint-Vincent, 1, Lyon. — Procédé ayant pour but l'amélioration et la conservation des vins en général et spécialement des vins de raisins secs.

— 194820. — 17 décembre 1888, Philippart, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Amélioration des alcools, vins, liqueurs, en un mot de toute boisson à base alcoolique.

ARTS TEXTILES.

TEINTURE, APPRÊT ET IMPRESSION.

— 194278. — 22 novembre 1888, Société Fankhauser et Cᵉ, représentée par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Mordant dit *fankhausine.*

— 194410. — 28 novembre 1888, Scheurer et Forest, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Mode de coloration des plumes.

— 194452. — 30 novembre 1888, Hongson et Anderson, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédés et appareils perfectionnés pour la teinture et le nettoyage des matières fibreuses.

— 194536. — 8 décembre 1888, Société Baudin et Mathieu, chaussée des Blanchisseurs, 4, Troyes. — Impression grand teint multicolore instantanée.

— 194556. — 4 décembre 1888. Badon, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Papier peint transparent imitant les vitraux et se fixant sur les surfaces vitrées au moyen d'un enduit adhésif faisant corps avec le produit.

— 194657. — 8 décembre 1888, Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé rapide de teinture du coton ou de fibres végétales en un seul bain et au moyen de matières colorantes appelées multichromes.

— 194892. — 19 décembre 1888, Société Standaert frères, représentée par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Bleu indestructible sur coton.

MINES ET MÉTALLURGIE.

FER ET ACIER.

— 194281. — 22 novembre 1888, Sloet van Oldruitenborgh, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Procédé d'épuration des fers et aciers à appliquer dans les feux de fineries, dans les forges d'affinage et dans les fours à puddler.

— 194340. — 27 novembre 1888, Graff, représenté par la Société Sautter et de Mestral, rue Baillif, 11, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'acier.

— 194681. — 10 décembre 1888, Edison, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Perfectionnements apportés aux procédés et aux appareils destinés à l'extraction des métaux de leurs minerais.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER.

— 194348. — 27 novembre 1888, Smith, représenté par Mennous jeune, boulevard des Capucines, 34, Paris. — Perfectionnements dans les moyens et appareils d'affinage électrique du cuivre.

— 194336. — 27 novembre 1888, Cahaigne, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveau système d'appareil à distiller les zincs et les rendre chimiquement purs.

— 194386. — 1ᵉʳ décembre 1888, Peck, représenté par les sieurs Freydier-Dubreuil et Janicot, rue de l'Hôtel-de-Ville, 31, Lyon. — Perfectionnements dans le procédé de désulfuration des minerais et de décomposition des sels métalliques.

— 194403. — 28 novembre 1888, Wesman, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système de fourneaux pour la production du zinc, du fer, du phosphore, du sodium et d'autres substances similaires, et procédés de production de ces substances.

— 194423. — 29 novembre 1888, Cumenge, représenté par la Société Sautter et de Mestral, rue Baillif, 11, Paris. — Nouveau procédé de traitement des minerais de cuivre par la voie mixte, dit : *procédé Cumenge.*

— 194455. — 30 novembre 1888, Conrad, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouvelle méthode de traitement des alluvions aurifères.

— 194463. — 4 décembre 1888, Marino, rue de Sèze, 23, Lyon. — Dorure, argenture sur tous métaux à base d'aluminium avec des feuilles d'aluminium allié, aluminiumage sur tous métaux avec des feuilles d'aluminium pur.

— 194673. — 10 décembre 1888, Gérard-Lescuyer, représenté par Dumas, rue Saint-Georges, 29, Paris. — Procédé et appareil propres à la fabrication continue des métaux ou alliages métalliques au moyen de l'électricité.

— 194853. — 18 décembre 1888, L'homme, représenté par Mennons jeune, boulevard des Capucines, 24, Paris. — Bronze perfectionné.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Encyclopédie chimique Frémy-Dunod.

Librairie veuve Ch. DUNOD, 49, quai des Grands-Augustins, Paris.

Cette belle publication continue de s'enrichir de nouveaux traités, et c'est à qui viendra y concourir. On ne peut donc que désirer de ne pas voir la fin. Nous venons de recevoir encore ces nouveaux volumes :

Chimie organique. — Tome VIII : 7e fascicule, Amides, 2e partie, série aromatique, par M. Chastaing, pharmacien en chef à l'hôpital de la Pitié. — 1 vol. grand in-8o de 826 pages. Prix : 25 francs. — Des tables précieuses et très complètes terminent cette seconde partie. L'ouvrage complet forme 1750 pages.

Tome III. — Suite des Métaux. — 12e cahier. — *Cobalt et Nickel*, par M. J. Meunier, chef des travaux chimiques à l'École centrale. — 1 vol. grand in-8o de 294 pages, avec tables très détaillées.

En général, tous les traités publiés dans cette encyclopédie ont des tables très commodes pour les recherches. — Prix du volume : 12 fr. 50.

Tome III. — *L'argent et ses composés.* — 15e cahier. — 1re partie, étude théorique, par M. R. de Forgrand, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Montpellier. — 1 vol. grand in-8o de 469 pages. — Prix : 20 francs.

2e partie : *L'argent et ses composés*, applications, par M. R. de Forgrand. — 1 vol. grand in-8o de 160 pages.

Librairie GEORGES MASSON, Éditeur, 120, boulevard Saint-Germain.

Traité d'ostéologie comparée, par G. Pouchet, professeur d'anatomie comparée au Muséum, et H. Beauregard, aide-naturaliste de la chaire. — 1 vol. grand in-8o de 464 pages avec 331 figures dans le texte. — Prix : 12 francs.

Il existait de grands ouvrages sur l'ostéologie, mais il n'avait pas encore été fait de traité élémentaire; les auteurs ont entrepris cette tâche et ont publié un ouvrage clair, facile à consulter et richement illustré.

Alcaloïdes microbiens et physiologiques (ptomaïnes et leucomaïnes), par le docteur Maurice de Thierry, préparateur de chimie médicale à la Faculté de médecine de Paris (*prix Barbier*), officier d'Académie. — 1 vol. grand in-8o de 152 pages, avec 4 planches.

Ce travail fort intéressant est une confirmation des faits si importants établis par M. Armand Gautier. Il sera lu et médité avec fruit. Il était nécessaire.

En vente chez Georges Masson, boulevard Saint-Germain, 120.

Charles Darwin, par Henry de Varigny, docteur ès sciences.

L'auteur a pour but, nous dit-il dans la préface de son livre, d'esquisser à grands traits la vie et l'œuvre de Charles Darwin, dont beaucoup de critiques parlent sans la connaître. — 1 vol. in-16 de 206 pages, enrichi de 20 figures. — Prix : 1 fr. 25. — Librairie Hachette et Cᵉ, 79, boulevard Saint-Germain.

La vivisection est-elle une science? par D. Metzger. — Brochure in-18 de 80 pages. — Prix : 1 franc. — Librairie universelle, 41, rue de Seine, Paris.

Le Kephir, boisson médicinale du lait de vache, traduit de la 4ᵉ édition russe, augmenté d'extraits de brochures du docteur Soboleff et J. Théodoroff sur le Képhir, par le docteur V. Dmitrieff; brochure in-12 de 80 pages.— Prix : 1 fr. 50.—Librairie J.-B. Baillière, 19, rue Hautefeuille, Paris.

La manufacture nationale de Sèvres, 1870-1887. Mon administration. Notices scientifiques et documents administratifs, par Charles Lauth, administrateur honoraire de la manufacture de Sèvres. 1 volume in-8° de 454 pages.

« Ce livre, nous écrit M. Ch. Lauth, en nous envoyant son important volume, est basé exclusivement sur des documents officiels ou des bases scientifiques : c'est donc un véritable compte rendu. En adoptant cette manière de faire, j'ai privé mon volume de tout caractère attrayant, je le sais, mais j'espère, par contre, lui avoir donné un cachet de sincérité absolue. C'est le but que j'ai visé. » A la librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris.

La chaleur animale est peut-être le problème fondamental de la physiologie, depuis Lavoisier jusqu'à Claude Bernard. M. Charles Richet, professeur à l'École de médecine de Paris, lui consacre un livre nouveau dans la *Bibliothèque scientifique internationale*, dirigée par M. Em. Alglave, son prédécesseur dans la direction de la *Revue scientifique*. Ce livre, qui condense une année d'enseignement à l'École de Paris, résume les principales théories qui se sont succédé, et surtout expose l'état actuel de la question. On y trouvera une foule d'expériences récentes et de faits curieux. La température du corps y est étudiée, non seulement à l'état de santé et dans tous les organes, mais aussi dans les diverses maladies, sous l'action des divers poisons et même après la mort. — 1 vol. in-8° de 310 pages avec 47 gravures dans le texte, cart. à l'anglaise, avec fers spéciaux, à la librairie Félix Alcan. — Prix : 6 francs.

La période glaciaire, dont un savant très distingué, M. Falsan, nous raconte l'histoire dans la *Bibliothèque scientifique internationale*, dirigée par M. Em. Alglave, est une phase assez récente de la vie de notre planète, phase qui a été longtemps révoquée en doute, parce qu'elle semblait contredire l'évolution régulière de la Terre d'après les théories de Laplace. Mais il a bien fallu se rendre à l'évidence. Il y a un certain nombre de siècles, les glaciers ont envahi les vallées et les plaines les plus riantes. Ils ont lancé des fleuves solides, qui s'écoulaient pourtant comme les fleuves d'eau de nos jours et portaient au loin d'énormes blocs erratiques arrachés au sommet des plus hautes montagnes. Les régions les plus chaudes n'ont pas échappé à ces invasions glacées, qui ont laissé la preuve de leur passage dans ces blocs erratiques.

M. Falsan discute toutes les causes qui ont pu amener ces étranges phénomènes, et de nombreuses figures facilitent l'intelligence de ces faits restés si longtemps mystérieux. — 1 vol. in-8° de 364 pages avec 105 gravures dans le texte et 2 planches hors texte, cart. à l'anglaise, avec fers spéciaux.— Prix : 6 francs.— Paris, librairie Félix Alcan.

Le Propriétaire-Gérant : Dʳ QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Cᵉ, 2, rue Christine.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la Ire Partie (1er semestre) du tome III (4e série) de l'année 1889

du *Moniteur scientifique.*

Février. — 566ᵉ Livraison.

Mars. — 567e Livraison.

Avril. — 568e Livraison.

Juin. — 570e Livraison.

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME IIIe. — IIe PARTIE

TRENTE-QUATRIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

TRENTE-TROISIÈME ANNÉE

PARIS. — IMPRIMERIE L. BAUDOIN ET Ce, RUE CHRISTINE, 2.

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Compte rendu des Académies et Sociétés savantes
et Revues des Progrès accomplis dans les Sciences physiques
chimiques et naturelles

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

REVUE DES INVENTIONS NOUVELLES ET DES BREVETS FRANÇAIS ET ÉTRANGERS
INDUSTRIE MANUFACTURIÈRE DES ARTS CHIMIQUES

TRENTE-TROISIÈME ANNÉE DE PUBLICATION

JOURNAL MENSUEL FONDÉ ET DIRIGÉ

Par le Dr QUESNEVILLE

TOME TRENTE-QUATRIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1889

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME IIIe. — IIe PARTIE

PARIS
CHEZ M. LE Dr QUESNEVILLE
Seul Propriétaire et Éditeur dudit Journal
12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME III[e]. — II[e] PARTIE

Livraison 571 JUILLET Année 1889

THÉORIE NOUVELLE DE LA DOUBLE RÉFRACTION ELLIPTIQUE DU QUARTZ

Par M. G. QUESNEVILLE, docteur ès sciences.

DEUXIÈME PARTIE (1).

IV

Dans la première partie (2) de notre mémoire, nous avons montré la manière dont on pouvait envisager la nouvelle théorie de la double réfraction elliptique des cristaux biréfringents doués du pouvoir rotatoire.

Airy, dans sa manière de faire, partait d'une propriété convenant aux liquides ou aux cristaux monoréfringents doués du pouvoir rotatoire, celle de donner deux rayons circulaires gauche et droit, puis il avait cherché à introduire la seconde propriété de la biréfringence. A cet effet, il avait admis que l'on satisfait réellement à cette biréfringence en écrivant que les deux rayons circulaires devenaient elliptiques, que ces ellipses étaient orientées par la section principale du cristal, et que leur différence de marche était, à un terme constant près, égale à celle des rayons ordinaire et extraordinaire polarisés rectilignement, que l'on observerait si le cristal ne possédait pas le pouvoir rotatoire.

---

(1) M. le D[r] O. Tumlirz, *privat docent*, à Prague, dont la compétence sur les questions d'Optique est universellement connue, surtout depuis son travail sur la *Théorie électromagnétique de la lumière*, a bien voulu donner son avis au sujet de la théorie que nous publions. Voici sa lettre et la traduction. D[r] Q.

« Lieber Freund,

« ...... Die Arbeit des Herrn Georg Quesneville habe ich durchgelesen. Sage ihm, dass ich ihm jetzt vollständig Recht gebe. Die Theorie von Airy ist wirklich falsch.....

« TUMLIRZ. »

« J'ai lu le travail de M. Georges Quesneville. Dis-lui que je lui donne complètement raison. La théorie d'Airy est réellement fausse......

« Prague, 13 juin 1889. »

(2) *Moniteur scientifique*, novembre 1888.

On pouvait suivre — et c'est ce que nous avons fait — une marche inverse, partir d'une propriété qui convient nettement aux cristaux biréfringents, celle de donner un rayon ordinaire et un rayon extraordinaire, puis chercher à introduire la seconde propriété, celle de la polarisation rotatoire. Les deux méthodes auraient dû nous conduire aux mêmes résultats : il n'en a rien été. Les expériences de Jamin ne pouvaient nous renseigner, puisque les deux théories coïncident dans les cas particuliers examinés par Jamin. Dans les autres cas, la séparation des rayons est-elle observable? Or le quartz paraît tout à fait impropre à donner des résultats nets. Car, pour les observer, il faut être peu écarté de l'axe principal du cristal, et, dans ces conditions, les indices de réfraction des rayons ordinaire et extraordinaire sont assez voisins, pour que les rayons restent superposés et permettent d'observer les phénomènes correspondant à cette superposition : lignes isochromatiques, spirales d'Airy, etc. Donc, pas de séparation visible.

L'expérience ne peut donc nous donner des renseignements précis, contrairement à ce que l'on pourrait croire *à priori*. Il faut donc suivre une autre marche, et c'est ce que nous allons faire tout d'abord pour juger définitivement les deux théories.

Lorsqu'une théorie est exacte, elle doit pouvoir expliquer les phénomènes dans les hypothèses différentes que l'on peut faire lorsque celles-ci sont rationnelles.

Or nous pouvons toujours admettre qu'un rayon polarisé rectilignement :

$$x = \sin \omega t$$

n'existe pas en réalité, et que ce sont deux rayons circulaires gauche et droit, se propageant *avec la même vitesse*, par suite inséparables :

$$1 \quad \begin{cases} \xi = \frac{1}{2} \sin \omega t \\ \eta = \frac{1}{2} \cos \omega t, \end{cases} \qquad 2 \quad \begin{cases} \xi' = \frac{1}{2} \sin \omega t \\ \eta' = -\frac{1}{2} \cos \omega t, \end{cases}$$

qui existent réellement, donnant *à chaque instant* dans le cristal :

$$\xi + \xi' = x, \qquad \eta + \eta' = 0.$$

Si l'un des rayons (ξ', η') vient à être annulé, on a de la lumière circulaire. Si, dans certains cristaux et dans de certaines directions, les vitesses de propagation sont inégales, alors on est en présence du phénomène de la polarisation rotatoire.

On voit donc que si cette manière de considérer la lumière avait été tout d'abord donnée, on aurait du même coup prévu et la lumière circulaire et la polarisation rotatoire.

Dans les cristaux biréfringents taillés perpendiculairement à l'axe, on aurait donc été conduit à admettre que l'on a à l'entrée, sous l'incidence oblique, non pas les deux rayons polarisés rectilignement :

$$x' = p' \cos i \sin \omega t, \qquad y' = q' \sin i \sin \omega t,$$

où (1)

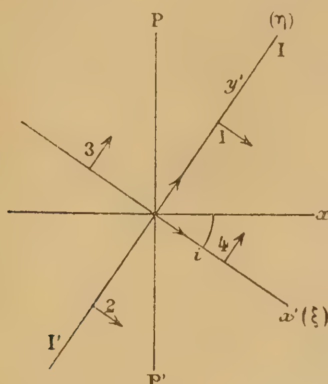
$$p' = p \left\{ 1 - \sin^2 I_1 \sin^2 i \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

$$q' = q \cos I_1 \left\{ 1 - \sin^2 I_1 \sin^2 i \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

I_1 étant l'angle d'incidence, mais à la place du rayon x', deux rayons elliptiques droit

(1) *Moniteur scientifique*, novembre 1888, p. 1288.

et gauche se propageant avec la même vitesse, et, à la place du rayon y', deux rayons elliptiques droit et gauche se propageant aussi avec la même vitesse, savoir :



x') 1 $\begin{cases} \xi = m \cos i \sin \omega t \\ \eta = km \cos i \cos \omega t. \end{cases}$ 2 $\begin{cases} \xi' = n \cos i \sin \omega t \\ \eta' = -k' n \cos i \cos \omega t. \end{cases}$

y') 3 $\begin{cases} \xi_1 = -m' \sin i \cos \omega t \\ \eta_1 = km' \sin i \sin \omega t. \end{cases}$ 4 $\begin{cases} \xi'_1 = n' \sin i \cos \omega t \\ \eta'_1 = k' n' \sin i \sin \omega t. \end{cases}$

Avec les équations de condition :

(A) $\begin{cases} \xi + \xi' = x' \\ \eta + \eta' = 0, \end{cases}$ $\begin{cases} \xi_1 + \xi'_1 = 0 \\ \eta_1 + \eta'_1 = y' \end{cases}$

qui, devant avoir lieu simultanément comme x', y', qui remplacent x à l'entrée, reviennent à :

(B) $\xi + \xi' + \xi_1 + \xi'_1 = x'$, $\eta + \eta' + \eta_1 + \eta'_1 = y'$

à l'entrée.

Celles-ci devant avoir lieu, quel que soit le temps, donneront :

$$m + n = p' \qquad -m' + n' = 0$$
$$km - k'n = 0 \qquad km' + k'n' = q',$$

d'où :

$$m = p' \frac{k'}{k + k'}, \qquad n = p' \frac{k}{k + k'}, \qquad m' = n' = \frac{q'}{k + k'}.$$

Par conséquent, en substituant ces valeurs, on aura à la sortie :

Rayons ordinaires.

1 $\begin{cases} \xi = p' \dfrac{k'}{k + k'} \cos i \sin (\omega t - \varphi) \\ \eta = p' \dfrac{kk'}{k + k'} \cos i \cos (\omega t - \varphi) \end{cases}$ 2 $\begin{cases} \xi' = p' \dfrac{k}{k + k'} \cos i \sin (\omega t - \varphi \\ \eta' = -p' \dfrac{kk'}{k + k'} \cos i \cos (\omega t - \varphi). \end{cases}$

(C)

Rayons extraordinaires.

3 $\begin{cases} \xi_1 = -\dfrac{q'}{k + k'} \sin i \cos (\omega t - \varphi_1) \\ \eta_1 = q' \dfrac{k}{k + k'} \sin i \sin (\omega t - \varphi_1). \end{cases}$ 4 $\begin{cases} \xi'_1 = \dfrac{q'}{k + k'} \sin i \cos (\omega t - \varphi_1) \\ \eta'_1 = q' \dfrac{k'}{k + k'} \sin i \sin (\omega t - \varphi_1). \end{cases}$

Donc, dans tous les cristaux biréfringents, on peut admettre que ce ne sont pas les rayons :

$$x' = p' \cos i \sin(\omega t - \varphi), \qquad y' = q' \sin i \sin(\omega t - \varphi_1)$$

que l'on a à la sortie, mais les rayons 1, 2, au lieu de x', et 3, 4, au lieu de y'.

Ceux-ci donnent en effet, quel que soit le temps :

$$\xi + \xi' = p' \cos i \,.\, \sin(\omega t - \varphi), \qquad \eta_1 + \eta'_1 = q' \sin i \,.\, \sin(\omega t - \varphi_1).$$

Donc, dans le cas des cristaux monoréfringents et des cristaux biréfringents dans la direction de l'axe principal, on dira que le mouvement vibratoire à la sortie est représenté par les équations :

$$(\mathrm{D}) \quad \begin{aligned} \xi &= \frac{1}{2}\sin(\omega t - \varphi) & \xi' &= \frac{1}{2}\sin(\omega t - \varphi) \\ \eta &= \frac{1}{2}\cos(\omega t - \varphi) & \eta' &= -\frac{1}{2}\cos(\omega t - \varphi). \end{aligned}$$

Pour les cristaux biréfringents dans une direction quelconque, le mouvement vibratoire sera de même représenté par les équations (C).

Ainsi, si réellement la lumière polarisée rectilignement n'existait pas, les équations (D) et (C) seraient les seules qui pourraient représenter les mouvements vibratoires à la sortie des cristaux.

Liquides ou cristaux doués du pouvoir rotatoire.

Si la lumière traverse un liquide, un cristal monoréfringent ou un cristal biréfringent suivant l'axe principal, nous n'avons qu'à appliquer la formule (D) en écrivant que les vitesses des rayons circulaires gauche et droit d'égales *deviennent inégales* dans ces corps doués du pouvoir rotatoire; par suite, l'on aura à la sortie :

$$(\mathrm{D}') \quad \begin{aligned} \xi &= \frac{1}{2}\sin(\omega t - \varphi) & \xi' &= \frac{1}{2}\sin(\omega t - \varphi') \\ \eta &= \frac{1}{2}\cos(\omega t - \varphi) & \eta' &= -\frac{1}{2}\cos(\omega t - \varphi'). \end{aligned}$$

C'est la théorie de Fresnel.

Le rayon tombe sur un cristal biréfringent, non dans la direction de l'axe, et doué du pouvoir rotatoire; alors les équations (C) deviennent de même, en écrivant encore que les vitesses des rayons elliptiques gauche et droit d'égales deviennent inégales, et pour se placer dans les mêmes conditions que le fit Airy supposant l'angle d'incidence I_1 assez petit pour que $p' = 1$ et $q' = 1$ sensiblement :

Rayons ordinaires.

$$1 \quad \begin{aligned} \xi &= \frac{k'}{k+k'}\cos i \sin(\omega t - \varphi) \\ \eta &= \frac{kk'}{k+k'}\cos i \cos(\omega t - \varphi) \end{aligned} \qquad 2 \quad \begin{aligned} \xi' &= \frac{k}{k+k'}\cos i \sin(\omega t - \varphi') \\ \eta' &= -\frac{kk'}{k+k'}\cos i \cos(\omega t - \varphi'). \end{aligned}$$

(C')

Rayons extraordinaires.

$$3 \quad \begin{aligned} \xi_1 &= -\frac{1}{k+k'}\sin i \cos(\omega t - \varphi_1) \\ \eta_1 &= \frac{k}{k+k'}\sin i \sin(\omega t - \varphi_1). \end{aligned} \qquad 4 \quad \begin{aligned} \xi'_1 &= \frac{1}{k+k'}\sin i \cos(\omega t - \varphi'_1) \\ \eta'_1 &= \frac{k'}{k+k'}\sin i \sin(\omega t - \varphi'_1). \end{aligned}$$

C'est notre théorie, et l'on voit qu'elle est aussi simple que celle de Fresnel, sous l'incidence normale, avec laquelle elle s'identifie dans les azimuths $i = o$ et $i = \frac{\varpi}{2}$. On voit de plus que nous sommes certain d'avoir tenu compte des deux propriétés du quartz : la biréfringence et le pouvoir rotatoire.

Nous pouvons maintenant apprécier la théorie d'Airy.

Faisons $\varphi = \varphi_1$, $\varphi' = \varphi'_1$, nous aurons :

$$(D'')\quad \begin{cases} \xi + \xi_1 = \dfrac{1}{k+k'}\left[k' \cos i \sin(\omega t - \varphi) - \sin i \cos(\omega t - \varphi)\right] \\ \eta + \eta_1 = \dfrac{k}{k+k'}\left[k' \cos i \cos(\omega t - \varphi) + \sin i \sin(\omega t - \varphi)\right] \\ \xi' + \xi'_1 = \dfrac{1}{k+k'}\left[k \cos i \sin(\omega t - \varphi') + \sin i \cos(\omega t - \varphi')\right] \\ \eta' + \eta'_1 = -\dfrac{k'}{k+k'}\left[k \cos i \cos(\omega t - \varphi') - \sin i \sin(\omega t - \varphi')\right]. \end{cases}$$

Ce sont les équations d'Airy à la sortie du cristal.

On voit par là qu'en partant, *comme on est en droit de le faire*, de deux rayons polarisés elliptiquement, substitués *analytiquement* à un rayon polarisé rectilignement, on ne peut retrouver les formules d'Airy qu'en admettant une chose absolument *inexacte*, à savoir que $\varphi = \varphi_1$, $\varphi' = \varphi'_1$, c'est-à-dire que dans (C) la vitesse de propagation d'un rayon ordinaire est égale à celle d'un rayon extraordinaire.

Comme les expressions des coordonnées des ellipses d'Airy varient suivant les coordonnées adoptées par les auteurs, il est important de montrer que les précédentes sont bien celles auxquelles on arrive dans la théorie d'Airy, avec les coordonnées et les formules que nous avons adoptées.

Celui-ci, en effet, remplace à l'entrée le mouvement incident :

$$x = \sin \omega t$$

dans un cristal dextrogyre par deux ellipses droite (ordinaire) et gauche (extraordinaire), savoir, dans notre système de coordonnées sans spécifier encore si $k \gtreqless k'$:

$$\xi = m \sin(\omega t + \mu) \qquad \xi' = n \sin(\omega t + \nu)$$
$$\eta = km \cos(\omega t + \mu) \qquad \eta' = -k' n \cos(\omega t + \nu)$$

ξ, ξ' étant perpendiculaires à la section principale et η, η' parallèles à celle-ci, comme l'indique la figure de la page 767. Ces quatre mouvements devant reproduire le mouvement incident, i désignant l'angle de ξ avec ox, ou de η avec oP, on a dans notre système de coordonnées, d'après Airy :

$$(\xi + \xi') \cos i + (\eta + \eta') \sin i = x$$
$$(\eta + \eta') \cos i - (\xi + \xi') \sin i = 0\ ,$$

équations devant être satisfaites, quel que soit le temps, et, par suite, donnant :

$$(m \cos \mu + n \cos \nu) \cos i - (mk \sin \mu - nk' \sin \nu) \sin i = 1$$
$$(m \sin \mu + n \sin \nu) \cos i + (mk \cos \mu - nk' \cos \nu) \sin i = 0$$
$$(m \cos \mu + n \cos \nu) \sin i + (mk \sin \mu - nk' \sin \nu) \cos i = 0$$
$$(m \sin \mu + n \sin \nu) \sin i - (mk \cos \mu - nk' \cos \nu) \cos i = 0.$$

De ces quatre équations, on tire d'abord :

$$m \cos \mu + n \cos \nu = \cos i \qquad mk \sin \mu - nk' \sin \nu = -\sin i$$
$$m \sin \mu + n \sin \nu = 0 \qquad mk \cos \mu - nk' \cos \nu = 0,$$

et enfin :

$$m\cos\mu = \frac{k'}{k+k'}\cos i\,, \qquad m\sin\mu = -\frac{1}{k+k'}\sin i\,.$$

$$n\cos\nu = \frac{k}{k+k'}\cos i\,, \qquad n\sin\nu = \frac{1}{k+k'}\sin i.$$

En substituant ces valeurs, on a donc à l'entrée dans la théorie d'Airy :

$$\text{(E)}\quad\begin{cases}\xi = \dfrac{1}{k+k'}(k'\cos i\sin\omega t - \sin i\cos\omega t)\\[2mm] \eta = \dfrac{k}{k+k'}(k'\cos i\cos\omega t + \sin i\sin\omega t),\\[2mm] \xi' = \dfrac{1}{k+k'}(k\cos i\sin\omega t + \sin i\cos\omega t),\\[2mm] \eta' = -\dfrac{k'}{k+k'}(k\cos i\cos\omega t - \sin i\sin\omega t);\end{cases}$$

et à la sortie, on devra remplacer d'après Airy, dans les deux premières équations, ωt par $\omega t - \varphi$, dans les deux dernières ωt par $\omega t - \varphi'$. On retrouve donc bien ainsi les équations (D″) auxquelles nous sommes arrivé précédemment et qu'on ne pouvait obtenir, comme nous l'avons montré, qu'en faisant une hypothèse absolument inexacte. Ainsi, l'ensemble des raisonnements faits par Airy et que nous venons de reproduire, admis jusqu'ici par tous les physiciens, reposait sur une hypothèse absolument fausse, qui consistait à n'admettre que deux rayons elliptiques à l'entrée, alors que ses propres formules en indiquaient quatre, les expressions μ, ν ne pouvant être considérées comme représentant des différences de phase avec le mouvement vibratoire incident, puisque celles-ci sont indépendantes du temps, comme le montrent les équations de condition résolues. Du reste, jamais, dans la lumière incidente polarisée rectilignement, de pareilles différences de phase n'ont été admises quand celle-ci est remplacée par deux rayons ordinaire et extraordinaire, comme nous l'avons déjà rappelé, et, du reste, les propres formules d'Airy le montrent nettement à l'entrée pour $t = o$. Celles-ci donnent, en effet :

$$\xi = -\frac{\sin i}{k+k'}\,, \qquad \eta = \frac{kk'}{k+k'}\cos i \quad \text{coordonnées du point } a'$$

$$\xi' = \frac{\sin i}{k+k'}\,, \qquad \eta' = -\frac{kk'}{k+k'}\cos i \quad \text{coordonnées du point } b',$$

a', b' étant, d'après la figure ci-dessous, sur le plan primitif de polarisation P P′, c'est-à-dire ne présentant, comme cela doit être, aucune différence de phase avec le rayon incident, aussi bien dans la théorie de Fresnel que dans la nôtre, comme on peut en juger par les figures ci-contre.

Ne sachant comment justifier la présence des coefficients μ, ν, dans les expressions des deux ellipses d'Airy, certains auteurs pensent que ces coefficients ont été introduits pour permettre d'écrire que les ellipses se propagent sans altération dans le cristal. Or il est facile de voir que cette interprétation est inexacte, car les équations de condition à l'aide desquelles on détermine μ, ν, ne se vérifient qu'à l'entrée. Aussi ces quantités sont-elles indépendantes du temps, et, par conséquent, les ellipses ne sont à aucun moment considérées dans leur propagation dans le cristal. La seule manière rationnelle qui resterait pour faire accepter l'introduction de ces différences de phase μ, ν, avec le mouvement vibratoire incident, alors que Fresnel ne les a pas introduites dans ses rayons circulaires sous l'incidence normale, consisterait à dire que Fresnel rapportait les équations de ses cercles au plan primitif de polarisation, tandis qu'ici les ellipses sont rapportées à d'autres axes; par suite, qu'il y a lieu de prévoir dans le cas le plus

général une modification dans la manière de traiter le problème par suite de ce changement d'axe. Mais alors aucune différence de phase ne saurait être admise pour les rayons incidents polarisés parallèlement ou perpendiculairement à la section principale.

Cela posé, si l'on se reporte aux équations (E), auxquelles Airy arrive à l'entrée, on voit que celles-ci donnent :

$$\Sigma \xi = \cos i \sin \omega t, \qquad \Sigma \eta = \sin i \sin \omega t.$$

Donc, d'après les propres équations de condition d'Airy, on peut dire qu'à l'entrée le mouvement vibratoire incident $\sin \omega t$ revient encore tout d'abord à deux mouvements vibratoires rectilignes parallèle et perpendiculaire à la section principale du cristal. Par suite, d'après la propre hypothèse d'Airy sur la manière dont se décompose tout mouvement vibratoire incident, chacun donnera une ellipse gauche et droite, c'est-à-dire en tout *quatre* ellipses, et l'hypothèse d'Airy de deux ellipses seulement ne sera exacte que si, à *chaque instant*, à l'*entrée* comme à la *sortie* du cristal, les *quatre ellipses précédentes reviennent toujours à deux ellipses seulement*.

Pour bien faire comprendre ce point, traitons le problème sous l'incidence normale d'après la manière de faire d'Airy. Les équations des deux circulaires de Fresnel, rapportées à des axes faisant un angle α avec le plan primitif de polarisation, seraient :

$$\xi = a \sin(\omega t + \mu). \qquad \xi' = b \sin(\omega t + \nu).$$
$$\eta = a \cos(\omega t + \mu). \qquad \eta' = -b \cos(\omega t + \nu).$$

En établissant les mêmes équations de condition que celles d'Airy, on trouvera facilement :

$$(E')\quad \begin{cases} \xi = \frac{1}{2}(\cos\alpha \sin \omega t - \sin\alpha \cos \omega t) = \frac{1}{2}\sin(\omega t - \alpha). \\ \eta = \frac{1}{2}(\cos\alpha \cos \omega t + \sin\alpha \sin \omega t) = \frac{1}{2}\cos(\omega t - \alpha). \\ \xi' = \frac{1}{2}(\cos\alpha \sin \omega t + \sin\alpha \cos \omega t) = \frac{1}{2}\sin(\omega t + \alpha). \\ \eta' = -\frac{1}{2}(\cos\alpha \cos \omega t - \sin\alpha \sin \omega t) = -\frac{1}{2}\cos(\omega t + \alpha). \end{cases}$$

Ces équations ne sont autre chose que les équations (E) dans lesquelles $k = k' = 1$ et $\alpha = i$. Celles-ci reviennent encore à :

$$\Sigma \xi = \cos\alpha \sin \omega t, \qquad \Sigma \eta = \sin\alpha \sin \omega t.$$

Si nous considérons ces derniers mouvements vibratoires polarisés rectilignement, comme nous sommes en droit de le faire, chacun de ceux-ci sera remplacé, d'après l'hypothèse de Fresnel, par un circulaire droit et gauche, savoir les quatre circulaires suivants :

$$1.\ \begin{cases} (\xi) = \frac{1}{2}\cos\alpha \sin \omega t \\ (\eta) = \frac{1}{2}\cos\alpha \cos \omega t \end{cases} \qquad 2.\ \begin{cases} (\xi') = \frac{1}{2}\cos\alpha \sin \omega t \\ (\eta') = -\frac{1}{2}\cos\alpha \cos \omega t, \end{cases}$$

$$3.\ \begin{cases} (\xi_1) = -\frac{1}{2}\sin\alpha \cos \omega t \\ (\eta_1) = \frac{1}{2}\sin\alpha \sin \omega t, \end{cases} \qquad 4.\ \begin{cases} (\xi'_1) = \frac{1}{2}\sin\alpha \cos \omega t \\ (\eta'_1) = \frac{1}{2}\sin\alpha \sin \omega t. \end{cases}$$

Par conséquent, l'hypothèse de Fresnel de *deux* seuls rayons circulaires droit et gauche seulement sera pleinement justifiée si, *à la sortie du cristal comme à l'entrée*, les

quatre rayons circulaires précédents peuvent toujours se ramener à deux seulement.

A l'entrée, on reconnaît immédiatement que 1,3, 2,4, redonnent (E'), savoir :

$$(\xi+\xi_1)=\xi, \qquad (\eta+\eta_1)=\eta, \qquad (\xi+\xi_1)'=\xi', \qquad (\eta+\eta_1)'=\eta'.$$

A la sortie, il est facile de voir qu'il en sera de même.

En effet, les mouvements vibratoires $\cos\alpha\sin\omega t$, $\sin\alpha\sin\omega t$ s'exécutent dans un plan perpendiculaire à l'axe du cristal; donc les mouvements circulaires qui leur sont substitués sont dans un même plan. Par suite, 1 et 3 de même sens rotatoire auront même vitesse de propagation, de même 2 et 4 ; de sorte qu'à la sortie 1 et 3 redonneront encore un rayon circulaire droit :

$$\frac{1}{2}\sin(\omega t-\alpha-\varphi)$$
$$\frac{1}{2}\cos(\omega t-\alpha-\varphi).$$

et 2, 4 un rayon circulaire gauche :

$$\frac{1}{2}\sin(\omega t+\alpha-\varphi')$$
$$-\frac{1}{2}\cos(\omega t+\alpha-\varphi').$$

Donc l'hypothèse de Fresnel sous l'incidence normale est parfaitement justifiée, parce que les quatre circulaires 1, 2, 3, 4, établis conformément à cette hypothèse, *peuvent toujours se ramener à deux circulaires à l'entrée comme à la sortie du cristal.*

Il n'en est plus de même sous l'incidence oblique avec l'hypothèse d'Airy.

Lorsque l'on remplace les mouvements vibratoires déduits des propres formules d'Airy, $\cos i \sin\omega t$, $\sin i \sin\omega t$, chacun par une ellipse droite et gauche, conformément à l'hypothèse d'Airy, on a les ellipses 1, 2, 3, 4, données par nos figures. A l'*entrée*, les ellipses 1 (O) et 3 (E) peuvent évidemment donner l'ellipse O d'Airy et les ellipses 2 (O) et 4 (E) l'ellipse E d'Airy. Mais il n'en est plus de même à la sortie.

En effet, les ellipses 1 et 2 sont dans un plan perpendiculaire à la direction du rayon ordinaire $\cos i \sin\omega t$, qui se propagerait si le cristal ne possédait pas le pouvoir rotatoire; les ellipses 3 et 4 dans un plan perpendiculaire à celle du rayon extraordinaire $\sin i \sin\omega t$. Donc les rayons elliptiques 1 (O) et 3 (E), quoique de même sens rotatoire, se propagent avec des vitesses inégales, parce qu'ils n'ont pas la même direction dans l'espace. De même, les rayons elliptiques 2 (O) et 4 (E). Par conséquent, à la *sortie*, les quatre rayons elliptiques déduits des propres hypothèses d'Airy ne peuvent se ramener à deux rayons, comme à l'entrée.

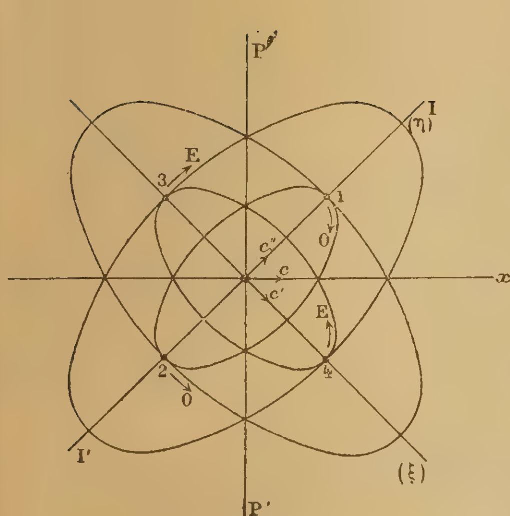
Donc l'hypothèse d'Airy de deux rayons elliptiques seulement était inexacte. Et l'on voit pourquoi il avait ajouté sans justification les coefficients μ, ν dans ses formules initiales, ce qui était une façon détournée d'introduire quatre rayons elliptiques tout en déclarant n'en admettre que deux, et rendre malgré cela possible le problème.

L'examen des figures va nous permettre de mettre encore en défaut la théorie d'Airy.

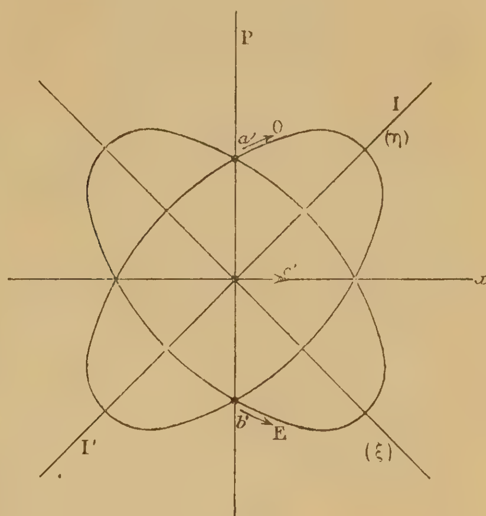
Supposons qu'après un chemin infiniment court le cristal perde son pouvoir rotatoire. Il en résultera que, sous l'incidence normale et dans la théorie de Fresnel, les deux rayons circulaires a, b redonneront un rayon analogue à c. De même, dans la théorie d'Airy, la figure correspondante montre que a', b' redonnent *un* rayon analogue à c'. Au contraire, comme dans notre théorie on a dès l'entrée les rayons 1, 2, 3, 4; alors les rayons 1,2, redonnent un rayon polarisé rectilignement analogue à c', et les rayons 3,4, un rayon polarisé rectilignement analogue à c''; c'est-à-dire les rayons ordinaire et extraordinaire que l'on doit toujours retrouver quand le cristal biréfringent perd son pouvoir rotatoire.

Quartz incidence oblique. — Cristal dextrogyre.

$$t=0\ , \qquad k'=\frac{1}{2}\ , \qquad i=45^\circ.$$

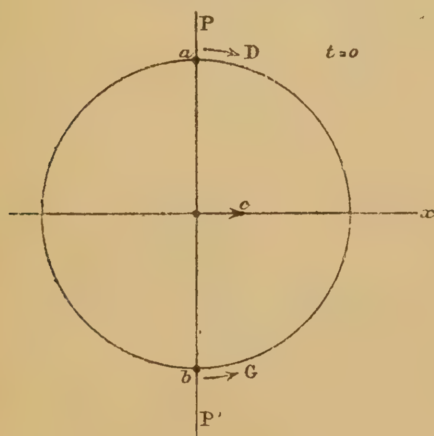


Théorie nouvelle.



Théorie d'Airy.

Quartz incidence normale.



Théorie de Fresnel.

Une dernière remarque. On voit par la figure qui convient à la théorie d'Airy, que le rayon incident est à l'origine du temps remplacé par deux mouvements vibratoires a', b' *sur le même plan primitif de polarisation,* comme dans la théorie de Fresnel pour les corps monoréfringents, que par suite on ne satisfait pas à la condition fondamentale des cristaux biréfringents d'après laquelle *tout mouvement vibratoire incident* est à l'origine remplacé *par deux mouvements vibratoires dans deux plans rectangulaires;* que dans notre théorie, au contraire, cette condition fondamentale est satisfaite, puisque nous avons 1, 3, rectangulaires entre eux, et 2, 4, de même. Nous avons un ensemble de preuves qui nous conduisent à regarder comme inexacte la théorie d'Airy; et nous verrons plus loin, à propos des cristaux comme le spath d'Irlande qui acquièrent le

pouvoir rotatoire dans un champ magnétique, que cette théorie est directement en défaut.

Il en résulte qu'elle doit être entièrement refaite, car ce n'est plus seulement une théorie parallèle à celle d'Airy et permettant comme celle-ci d'expliquer les phénomènes que l'on observe, que nous apportons aujourd'hui, c'est une théorie qu'il faut substituer à celle admise jusqu'à ce jour. Celle-ci, en effet, pèche par la base, en ne tenant pour ainsi dire pas compte des phénomènes de la double réfraction du quartz. Si l'on s'était donné un cristal *monoréfringent* doué du pouvoir rotatoire et que l'on eût assigné à ce cristal la propriété de donner normalement à la face d'incidence des rayons circulaires et obliquement à cette face des rayons elliptiques, dont les grands axes et petits axes seraient parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence, on aurait eu la théorie d'Airy. Or, comme la direction des grands axes des ellipses peut être en rapport, sous l'incidence oblique, avec le plan de réflexion, c'est-à-dire avec le plan d'incidence, et comme, par simple réflexion, les rayons incidents polarisés rectilignement deviennent en général polarisés elliptiquement, par suite qu'il serait facile d'expliquer d'une manière analogue la transformation des rayons circulaires en elliptiques dans la réfraction, il en résulte bien que la théorie d'Airy ne convient qu'à un tel cristal monoréfringent. Peut-on même admettre qu'elle s'applique aux cristaux biréfringents doués du pouvoir rotatoire comme *première approximation?* Celle-ci consiste à supposer que les vitesses de propagation des rayons 1, 3, sont égales, ainsi que celles des rayons 2, 4, auquel cas analytiquement et géométriquement l'ellipse ordinaire d'Airy peut être substituée aux ellipses réelles 1, 3, et l'ellipse extraordinaire d'Airy aux ellipses 4, 2, aussi bien à l'entrée qu'à la sortie du cristal. La comparaison des deux figures le montre nettement.

Dès que l'on est un peu écarté de l'axe, la première approximation, comme les formules le montrent, consiste à admettre qne l'on a les seuls rayons elliptiques 1 et 4, et que les autres rayons 2, 3, sont sensiblement polarisés rectilignement. Ce n'est que pour les points très près de l'axe que l'approximation à laquelle conduit la théorie d'Airy peut être admise. En effet, pour ces points, les phénomènes d'interférence disparaissent sensiblement devant les phénomènes de la polarisation rotatoire. Or, pour retrouver les formules d'Airy, il faut supposer que 1 (O) et 3 (E) ont la même vitesse de propagation et que 2 (O) et 4 (E) ont aussi la même vitesse, *d'où l'on conclut que les deux ellipses d'Airy sont décrites dans un même plan* (Airy avait négligé de démontrer, ce qui était fondamental, que ceci n'avait pas lieu). Donc l'inégalité des vitesses est du même ordre de grandeur que celle des rayons gauche et droit sous l'incidence normale.

En vain Airy a-t-il décoré ses deux ellipses l'une d'ordinaire, l'autre d'extraordinaire. Aucune ne correspond à cette dénomination, mais chacune est exactement ce que sont les rayons gauche et droit sous l'incidence normale, c'est-à-dire ne présentent de différence de vitesse que par ce fait que l'une tourne à gauche et l'autre à droite. En effet, l'ellipse dite ordinaire d'Airy étant substituée aux ellipses 1 (O) et 3 (E) aura donc une vitesse moyenne qui tiendra de O et E. De même, l'ellipse dite extraordinaire d'Airy. Donc, la différence de vitesse des deux ellipses d'Airy ne peut être que du même ordre de grandeur que celles que l'on observe sous l'incidence normale et à laquelle sont dus les phénomènes de la polarisation rotatoire. Airy a fait une tout autre hypothèse sur la différence de marche qui est exacte en elle-même, mais qui ne pouvait convenir à ses deux ellipses, puisque celles-ci, étant dans un même plan, comme nous venons de le démontrer, ont une différence de marche de l'ordre de grandeur des rayons gauche et droit sous l'incidence normale. Or, comme les phénomènes que l'on observe sont des phénomènes d'interférence dus à l'inégalité de vitesses de rayons ordinaires et extraordiuaires superposés dans les cristaux perpendiculaires à l'axe, comme ils le seraient dans les cristaux parallèles à l'axe; il en résulte que la théorie d'Airy ne saurait être admise même comme une théorie limite de la véritable théorie que nous donnons. Elle doit donc être complètement rejetée.

V

Dans la première partie de notre mémoire, nous n'avons fait aucune hypothèse sur la nature du cristal biréfringent doué du pouvoir rotatoire. Nous avons simplement invoqué les expériences de Jamin, pour en conclure que l'on avait $k k' = 1$, mais nous n'avons apporté aucune restriction aux valeurs de k. Nous avons, en particulier, admis pour k des valeurs comprises entre 1 et 0, et, dans ces conditions, nous avons eu les figures de la page 1294 (1) pour un cristal lévogyre. On voit, dans ces conditions, que l'ellipse ordinaire *parcourue dans le sens de la rotation du cristal* a son *grand axe perpendiculaire* à la section principale du cristal. Les formules 6) et 7), que nous avons données, et les figures de la page 1294, dans lesquelles k resterait compris entre 1 et 0 conviendraient donc à un tel cristal biréfringent doué du pouvoir rotatoire.

Il convient maintenant de supposer que k est compris entre 1 et ∞, savoir k' entre 1 et 0. Les formules 6) et 7), dans ces conditions, deviendront, en remplaçant k par $\frac{1}{k'}$:

$$\begin{aligned} O = {} & \cos^2 \Delta_0 \left\{ \left[\cos R \cos s + \frac{2k'}{1+k'^2} \sin R \sin s\right]^2 + \left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2 \cos^2 (2i - s) \sin^2 R \right\} \\ 8) \quad & + \sin^2 \Delta_0 \left\{ \left[\cos R \cos (2i - s) - \frac{2k'}{1+k'^2} \sin R \sin (2i - s)\right]^2 + \left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2 \cos^2 s \sin^2 R \right\} \\ & - 2 \sin \Delta_0 \cos \Delta_0 \frac{1-k'^2}{1+k'^2} \sin R \sin 2i \left(\cos R \sin 2(i-s) + \frac{2k'}{1+k'^2} \sin R \cos 2(i-s)\right). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E = {} & \cos^2 \Delta_0 \left\{ \left[\cos R \sin s - \frac{2k'}{1+k'^2} \sin R \cos s\right]^2 + \left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2 \sin^2 (2i - s) \sin^2 R \right\} \\ 9) \quad & + \sin^2 \Delta_0 \left\{ \left[\cos R \sin (2i - s) + \frac{2k'}{1+k'^2} \sin R \cos (2i - s)\right]^2 + \left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2 \sin^2 s \sin^2 R \right\} \\ & + 2 \sin \Delta_0 \cos \Delta_0 \frac{1-k'^2}{1+k'^2} \sin R \sin 2i \left(\cos R \sin 2(i-s) + \frac{2k'}{1+k'^2} \sin R \cos 2(i-s)\right), \end{aligned}$$

formules dans lesquelles k' sera compris entre 1 et 0, et $R = \frac{\delta - \gamma}{2}$, si le cristal est lévogyre, et $R = \frac{\gamma - \delta}{2}$ s'il est dextrogyre, les coordonnées étant représentées, dans l'un et l'autre cas, par les figures des pages 1289 et 1290.

Les figures correspondantes aux valeurs de k' comprises entre 1 et 0 seront, pour un cristal *dextrogyre*, celles que nous avons déjà données (2) pour un cristal lévogyre page 1294, à la condition de permuter les lettres a, a' et les chiffres 1, 2, pour les ellipses ordinaires, et les lettres b_1, b'_1 et les chiffres 3, 4, pour les ellipses extraordinaires; c'est-à-dire que l'ellipse ordinaire *parcourue dans le sens de la rotation du cristal* a son *grand axe parallèle* à la section principale du cristal. Or, pour le quartz, Airy avait admis qu'il en était ainsi, et les expériences de Jamin ont vérifié cette hypothèse. Il en résultera donc que les formules 8) et 9) et pour $i = 45°$ la figure de la page 773 conviendront au quartz en particulier, et les formules 6) et 7) à un autre cristal biréfringent doué du pouvoir rotatoire dans lequel l'expérience montrerait que le grand axe de l'ellipse ordinaire parcourue dans le sens de la rotation, est perpendiculaire à la section principale du cristal. Rappelons en outre que les formules (C'), dans lesquelles on remplace φ par δ,

(1) *Moniteur scientifique*, novembre 1888, de 1283 à 1304.

(2) Ces figures ont été faites pour $\omega t = \frac{\varpi}{2}$ en supposant que de $t = 0$, temps qui correspond à l'incidence, à $\omega t = \frac{\varpi}{2}$ les vitesses de propagation des rayons fussent égales.

φ' par γ, φ_1 par δ', φ'_1 par γ', sont celles qui conviennent à un cristal *dextrogyre* à la sortie et que l'on a toujours :

$$2\,\Delta_0 = \frac{\delta + \gamma}{2} - \frac{\delta' + \gamma'}{2}.$$

Nous arrivons maintenant à la seconde partie de notre mémoire.

Les formules 8) et 9), si compliquées, des images ordinaire et extraordinaire, peuvent se ramener à deux formes très commodes pour la discussion du phénomène sur la plage centrale et à la périphérie, si l'on remarque que l'on a identiquement :

$$\frac{4\,k'^2}{(1+k'^2)^2} + \left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2 = 1.$$

Lorsqu'on voudra étudier les phénomènes à la périphérie, k' très petit, on remplacera :

$$\left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2 \text{ par } 1 - \frac{4\,k'^2}{(1+k'^2)^2}$$

et

$$\frac{1-k'^2}{1+k'^2} \text{ par } 1 - \frac{2\,k'^2}{(1+k'^2)^2} + \cdots\cdots$$

série convergente si k' très petit.

Pour les phénomènes sur la plage centrale k' voisin de l'unité, on remplacera :

$$\frac{4\,k'^2}{(1+k'^2)^2} \text{ par } 1 - \left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2$$

et

$$\frac{2\,k'}{1+k'^2} \text{ par } 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2 + \cdots\cdots$$

série convergente si k' voisin de l'unité.

Dans ces conditions, l'expression de l'intensité lumineuse pour chaque image s'exprimera sous deux formes distinctes.

A la périphérie (k' voisin de 0).

$$\begin{aligned} O &= \cos^2\Delta_0 \left\{\cos^2 R \cos^2 s + \sin^2 R \cos^2(2i-s)\right\} + \sin^2\Delta_0 \left\{\cos^2 R \cos^2(2i-s) + \sin^2 R \cos^2 s\right\} \\ &\quad - 2\sin\Delta_0 \cos\Delta_0 \sin R \cos R \sin 2i \sin 2(i-s) + k' f_1 \\ &= \left[\cos^2\Delta_0 \cos^2 R + \sin^2\Delta_0 \sin^2 R\right]\cos^2 s + \left[\cos^2\Delta_0 \sin^2 R + \sin^2\Delta_0 \cos^2 R\right]\cos^2(2i-s) \\ &\quad - \frac{1}{2}\sin 2\Delta_0 \sin 2R \sin 2i \sin 2(i-s) + k' f_1. \end{aligned}$$

Or :

$$\cos^2\Delta_0 \cos^2 R + \sin^2\Delta_0 \sin^2 R = \frac{1}{2}\left[1 + \cos 2\Delta_0 \cos 2R\right]$$

$$\cos^2\Delta_0 \sin^2 R + \sin^2\Delta_0 \cos^2 R = \frac{1}{2}\left[1 - \cos 2\Delta_0 \cos 2R\right].$$

Par suite, on aura :

$$\begin{aligned} O &= \frac{1}{2}\left[\cos^2 s + \cos^2(2i-s)\right] + \frac{1}{2}\cos 2\Delta_0 \cos 2R\left[\cos^2 s - \cos^2(2i-s)\right] \\ &\quad - \frac{1}{2}\sin 2\Delta_0 \sin 2R \sin 2i \sin 2(i-s) + k' f_1, \end{aligned}$$

et comme :

$$\cos^2 s - \cos^2(2i-s) = \sin 2i \sin 2(i-s),$$

il vient finalement :

$$O = \frac{1}{2}\left[\cos^2 s + \cos^2(2i-s)\right] + \frac{1}{2}\sin 2i \sin 2(i-s)\cos 2(R+\Delta_0) + k' f_1,$$

$$E = \frac{1}{2}\left[\sin^2 s + \sin^2(2i-s)\right] - \frac{1}{2}\sin 2i \sin 2(i-s)\cos 2(R+\Delta_0) - k' f_1.$$

Cette dernière valeur a été obtenue en changeant s en $s + \frac{\varpi}{2}$, ce qui permet de passer de x_1 à y_1.

Telles sont les formules donnant, dans notre théorie, l'intensité lumineuse à la périphérie, lorsque k' est assez petit.

En remplaçant $\frac{1}{2}\cos 2(R + \Delta_0)$ par $\frac{1}{2} - \sin^2(R + \Delta_0)$, les formules précédentes peuvent encore s'écrire :

$$O = \cos^2 s - \sin 2i \sin 2(i - s)\sin^2(R + \Delta_0) + k'f,$$
$$E = \sin^2 s + \sin 2i \sin 2(i - s)\sin^2(R + \Delta_0) - k'f.$$

Ces formules ne seront autre chose que celles de la polarisation chromatique quand on fera $k' = o$, c'est-à-dire à une certaine distance de l'axe. La différence de marche est exprimée par $R + \Delta_0$.

Enfin les formules à la périphérie pourraient encore s'écrire, comme il est facile de le trouver, en remplaçant $\sin 2i \sin 2(i - s)$ par $\cos^2 s - \cos^2(2i - s)$ dans les formules ci-dessus :

$$O = \cos^2 s \cos^2(R + \Delta_0) + \cos^2(2i - s)\sin^2(R + \Delta_0) + k'f_1,$$
$$E = \sin^2 s \cos^2(R + \Delta_0) + \sin^2(2i - s)\sin^2(R + \Delta_0) - k'f_1.$$

Ces formules sont donc identiques et pourront être substituées aux formules générales à la *périphérie.*

Voyons maintenant comment celles-ci peuvent être représentées sur la plage *centrale.*

Plage centrale (k' voisin de 1).

En remplaçant :

$$\frac{2k'}{1 + k'^2} \text{ par } 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{1 - k'^2}{1 + k'^2}\right)^2 + \dots\dots$$

on aura :

$$O = \cos^2\Delta_0 \cos^2(s - R) + \sin^2\Delta_0 \cos^2(2i - s + R) + \frac{1 - k'^2}{1 + k'^2} f_2,$$

$$E = \cos^2\Delta_0 \sin^2(s - R) + \sin^2\Delta_0 \sin^2(2i - s + R) - \frac{1 - k'^2}{1 + k'^2} f_2.$$

Et sous l'incidence *rigoureusement normale* $k' = 1$, $i = \alpha =$ indéterminé, en désignant par R_0 la valeur de la rotation sous cette incidence, on aurait :

$$O = \cos^2\Delta_0 \cos^2(s - R_0) + \sin^2\Delta_9 \cos^2(2\alpha - s + R_0).$$

Par conséquent, l'expression de l'intensité lumineuse serait indéterminée comme α, à moins que Δ_0 ne fût nul sous l'*incidence normale.*

Donc, sous cette incidence, on a :

$$\delta + \gamma = \delta' + \gamma',$$

et comme :

$$\delta - \gamma = \delta' - \gamma',$$

d'après les recherches de Jamin, il en résulte que sous l'incidence *rigoureusement normale :*

$$\delta = \delta', \qquad \gamma = \gamma'.$$

Par suite :

$$O = \cos^2(s - R_0), \qquad E = \sin^2(s - R_0).$$

C'est l'expression ordinaire de Fresnel.

Comme Δ_0 est nul sous l'incidence rigoureusement normale, on peut admettre que cette quantité est petite pour les rayons obliques, mais voisins de la normale; par suite, pour ceux-ci on a sensiblement, en négligeant les termes $\frac{1-k'^2}{1+k'^2} f_2$, très petits quand k voisin de 1 :

$$O = \cos^2 (s - R) + \Delta_0^2 \cos^2 (2i - s + R),$$
$$E = \sin^2 (s - R) + \Delta_0^2 \sin^2 (2i - s + R).$$

Dans la théorie d'Airy, on a dans les mêmes conditions :

$$O = \cos^2 (s - R), \qquad E = \sin^2 (s - R).$$

De sorte qu'Airy ne peut, dans sa théorie, faire de distinction entre l'intensité lumineuse dans la lumière parallèle et celle que l'on observe dans la lumière peu convergente, qui est celle de la plage centrale.

Nous faisons, au contraire, nettement cette distinction, comme nous venons de le voir, tout en retrouvant les formules au centre et à la périphérie. Avant d'examiner les autres cas, en prenant toujours pour la discussion nos formules limites à la périphérie et sur la plage centrale, il convient de montrer que la théorie d'Airy ne permet pas de retrouver en général les formules de la polarisation chromatique, mais seulement à la distance très particulière de l'axe pour laquelle $k' = o$. Or si le cristal perd son pouvoir rotatoire, c'est aussi bien suivant l'axe ($k' = 1$), que près ou loin de l'axe qu'on doit retrouver les formules connues. Pour exprimer que le corps perd son pouvoir rotatoire, la seule façon rationnelle de le faire est d'écrire que sous l'incidence normale les vitesses de propagation des rayons circulaires gauche et droit redeviennent égales, savoir (D') = (D), et sous l'incidence oblique que les vitesses de propagation des rayons elliptiques gauche et droit redeviennent aussi égales $\varphi = \varphi'$, $\varphi_1 = \varphi'_1$, savoir (C') = (C).

L'expression de l'intensité lumineuse à laquelle nous sommes arrivé pour le quartz :

$$O = \cos^2 \Delta_0 \left\{ \left[\cos R \cos s + \frac{2k'}{1+k'^2} \sin R \sin s \right]^2 + \left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2} \right)^2 \cos^2 (2i - s) \sin^2 R \right\}$$
$$+ \sin^2 \Delta_0 \left\{ \left[\cos R \cos (2i - s) - \frac{2k'}{1+k'^2} \sin R \sin (2i - s) \right]^2 + \left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2} \right)^2 \cos^2 s \sin^2 R \right\}$$
$$- 2 \sin \Delta_0 \cos \Delta_0 \frac{1-k'^2}{1+k'^2} \sin R \sin 2i \left(\cos R \sin 2(i - s) + \frac{2k'}{1+k'^2} \sin R \cos 2(i - s) \right) \Big\},$$

devient, si le cristal perd son pouvoir rotatoire $\gamma = \delta$, $\gamma' = \delta'$, d'où $R = o$, et :

$$O = \cos^2 \Delta_0 \cos^2 s + \sin^2 \Delta_0 \cos^2 (2i - s)$$

qui est l'une des formes de la polarisation chromatique. A la distance particulière pour laquelle $k' = o$, on arrive encore à une expression analogue, comme nous l'avons vu plus haut, savoir :

$$O = \cos^2 (\Delta_0 + R) \cos^2 s + \sin^2 (\Delta_0 + R) \cos^2 (2i - s),$$

$\Delta_0 + R$ étant l'expression de la différence de marche à la périphérie.

Or l'expression de l'intensité lumineuse à laquelle Airy arrive, savoir (k étant compris entre 1 et 0 pour le quartz dans ses formules) :

$$O = \left[\cos \frac{g-d}{2} \cos s + \frac{2k}{1+k^2} \sin \frac{g-d}{2} \sin s \right]^2 + \frac{1-k^2}{1+k^2} \cos^2 (2i - s) \sin^2 \frac{g-d}{2}$$

donne bien pour $k = o$ l'expression :

$$O = \cos^2 \frac{g-d}{2} \cos^2 s + \sin^2 \frac{g-d}{2} \cos^2 (2i - s);$$

mais elle est impuissante à donner aucune expression quand le cristal perd son pouvoir rotatoire, ce qui est indépendant de la valeur de k, c'est-à-dire de la *distance à laquelle*

on se place de l'axe; puisque nous pouvons écrire que le cristal perd son pouvoir rotatoire $R = o$, suivant l'axe $k' = 1$, et trouver la formule correspondante de l'intensité lumineuse :

$$O = \cos^2 s$$

et en deçà et au delà de la distance à l'axe correspondant à $k' = o$.

Expérimentalement, si l'on est en présence d'un cristal biréfringent comme le spath d'Islande, pouvant, d'après M. Chauvin (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 27 mai 1889), acquérir une double réfraction elliptique analogue à celle du quartz dans un champ magnétique, on fera disparaître le pouvoir rotatoire en supprimant le champ magnétique, et la biréfringence seule sera conservée. Or si l'on s'est placé sous une inclinaison telle que $k' = \frac{1}{2}$, les formules d'Airy devraient conduire aux formules de la polarisation chromatique, ce qui n'a pas lieu. En effet, dans la différence de marche $\frac{g-d}{2}$, on supprime le terme en $\frac{H}{\lambda^2}$ si le cristal perd le pouvoir rotatoire. C'est la seule chose que l'on puisse faire avec la théorie d'Airy, et la formule reste la même.

L'existence de cristaux biréfringents pouvant acquérir la double réfraction elliptique dans un champ magnétique met donc une fois de plus en défaut la théorie d'Airy, qui ne peut permettre de retomber, pour une inclinaison quelconque, sur les formules de la polarisation chromatique, quand on supprime le champ magnétique.

VI

SECTION PRINCIPALE DE L'ANALYSEUR PARALLÈLE OU PERPENDICULAIRE AU PLAN PRIMITIF DE POLARISATION.

Si l'on suppose, comme les auteurs, k' très petit, c'est-à-dire si l'on considère les phénomènes à une certaine distance de l'axe, qui n'est pas très grande, on a, comme nous l'avons vu :

$$O = \cos^2 s \cos^2 (R + \Delta_0) + \cos^2 (2i - s) \sin^2 (R + \Delta_0) + k' f_1,$$

qui, pour $s = o$, donnera :

$$O = 1 - \sin^2 2i \sin^2 (R + \Delta_0) + k' f_1,$$
$$E = \sin^2 2i \sin^2 (R + \Delta_0) - k' f_1.$$

La valeur de E peut encore s'écrire :

$$E = \frac{1}{2} \sin^2 2i - \frac{1}{2} \sin^2 2i \cos 2 (R + \Delta_0) - k' f_1.$$

Cette dernière expression s'annule, quelle que soit la longueur d'onde pour $i = o$ et $i = 90°$. Donc, à une certaine distance du centre, puisqu'on a supprimé k' très petit, on aura une croix obscure dont les branches seront, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire au plan primitif de polarisation.

Pour obtenir les lignes isochromatiques, il suffit d'écrire que dans la lumière monochromatique $E = \text{const.} = o$ le long d'une de ces lignes obscures, d'où :

$$1 = \cos 2 (R + \Delta_0).$$

Par suite :

$$R + \Delta_0 = \text{const.}$$

Donc, le long d'une de ces lignes, $R + \Delta_0$ étant constant, tous les points qui satisfont à cette condition sont à égale distance de l'axe; on a donc des lignes isochromatiques circulaires. Pour passer d'une ligne isochromatique à une autre dans un azimuth i,

il suffit de supposer $i =$ const., de différentier E par rapport à $R + \Delta_0$ et d'égaler à 0 la dérivée, ce qui donnera :

$$\sin(R + \Delta_0)\cos(R + \Delta_0) = 0.$$

équation satisfaite pour :

$$R + \Delta_0 = (2N + 1)\frac{\varpi}{2}$$

et

$$R + \Delta_0 = 2N\frac{\varpi}{2}.$$

La dérivée seconde $\frac{d^2 E}{(R + \Delta_0)^2}$ étant égale à $\cos 2(R + \Delta_0)$; suivant que cette expression sera $\lessgtr 0$ pour les valeurs précédentes de $R + \Delta_0$, on aura un *maximum* et un *minimum*. Or il est facile de voir que la première solution rend négatif $\cos 2(R + \Delta_0)$, alors que la seconde le rend positif.

Si l'on se rappelle que le cristal étant dextrogyre :

$$R = \frac{\gamma - \delta}{2} = \varpi\frac{G - D}{\lambda}, \qquad \Delta_0 = \frac{(\delta + \gamma) - (\delta' + \gamma')}{4} = \varpi\frac{D + G - (D' + G)'}{\lambda},$$

et que, d'après les expériences de Jamin :

$$\frac{\gamma - \delta}{2} = \frac{\gamma' - \delta'}{2},$$

on aura :

$$R + \Delta_0 = \frac{\gamma - \delta}{4} + \frac{\gamma' - \delta'}{4} + \frac{\gamma + \delta - (\gamma' + \delta')}{4} = \frac{\gamma - \delta'}{2} = \varpi\frac{G - D'}{\lambda}.$$

Si le cristal avait été lévogyre, on aurait eu $R = \frac{\delta - \gamma}{2}$, d'où :

$$R + \Delta_0 = \frac{\delta - \gamma}{4} + \frac{\delta' - \gamma'}{4} + \frac{\delta + \gamma - (\delta' + \gamma')}{4} = \frac{\delta - \gamma'}{2} = \varpi\frac{D - G'}{\lambda}.$$

On voit donc que dans nos formules finales s'introduit une différence de marche analogue à celle que l'on rencontre dans les formules d'Airy, entre un rayon elliptique ordinaire et un rayon elliptique extraordinaire. Ordinaire gauche et extraordinaire droit, si le cristal est dextrogyre; ordinaire droit et extraordinaire gauche, si le cristal est lévogyre. Cette différence de marche dans l'un et l'autre cas s'identifie entièrement avec celle que l'on a sous l'incidence normale pour laquelle $D' = D$, $G' = G$.

D'un autre côté, on doit admettre que deux rayons elliptiques ordinaire et extraordinaire de même sens rotatoire ont des vitesses de propagation de même ordre de grandeur que celles des mêmes rayons polarisés rectilignement. Dans le quartz en particulier, $n_e > n_o$, d'où $b > a$, b étant la vitesse du rayon ordinaire polarisé rectilignement, et a celle du rayon extraordinaire. Les vitesses des rayons ordinaires polarisés elliptiquement seront donc plus grandes que celles des rayons extraordinaires de même sens rotatoire polarisés elliptiquement. Et comme γ, γ', δ, δ', sont inversement proportionnels à ces vitesses, les lettres accentuées désignant les rayons extraordinaires, on aura :

$$\delta' > \delta, \qquad \gamma' > \gamma.$$

Supposons maintenant que le métal soit dextrogyre, on a :

$$\frac{\gamma - \delta}{2} = \frac{\gamma' - \delta'}{2} = \frac{(\gamma - \delta') + (\gamma' - \delta)}{4} > 0,$$

et en vertu des relations précédentes :

$$\gamma' - \delta > \gamma - \delta > 0.$$

Par conséquent :

$$\gamma - \delta > 0,$$

d'où :

$$\varpi \frac{G - D}{\lambda} > 0$$

si le cristal est dextrogyre.

Que le cristal soit lévogyre, on aura :

$$\frac{\delta - \gamma}{2} = \frac{\delta' - \gamma'}{2} = \frac{(\delta - \gamma') + (\delta' - \gamma)}{4} > 0,$$

et, comme pour les relations précédentes :

$$\delta' - \gamma > \delta - \gamma > 0,$$

il en résulte que :

$$\delta - \gamma' > 0,$$

d'où :

$$\varpi \frac{D - G'}{\lambda} > 0$$

si le cristal est lévogyre.

Les différences de marche que nous trouvons dans l'un et l'autre cas satisfont donc bien aux conditions fondamentales que l'on connaît sous l'incidence normale.

Airy, dans sa théorie, a comme différence de marche dans le cas d'un cristal dextrogyre celle de son rayon extraordinaire gauche et de son rayon ordinaire droit. Il n'a pas démontré, et cette démonstration reste à faire, que cette différence est positive.

Les différences de marche étant celles que nous avons données plus haut, on aura des intensités lumineuses, si le cristal est dextrogyre :

$$\text{Maxima pour } G - D' = (2N + 1)\frac{\lambda}{2},$$

$$\text{Minima pour } G - D' = 2N\frac{\lambda}{2}.$$

Quant à cette différence de marche, il n'y a rien à retrancher à l'hypothèse d'Airy, et elle sera exprimée par deux termes, l'un proportionnel au carré du rayon du recteur v mené du centre de l'image au point où le rayon par lequel on prend $G - D'$ rencontre le plan du tableau, l'autre égal à la rotation du cristal R_0 pour l'incidence normale. Par suite, on aura en un point d'une ligne isochromatique :

$$R + \Delta_0 = R_0 + \frac{h}{2}v^2.$$

SECTION DE L'ANALYSEUR DANS UNE POSITION QUELCONQUE. — COURBES QUADRATIQUES.

Nous pouvons supposer que pour une courbe isochromatique k' est sensiblement constant, et en le prenant en même temps très petit comme précédemment, ce qui a lieu à une distance de l'axe qui n'est pas très grande, on aura pour les images ordinaire et extraordinaire, comme nous l'avons vu :

(k' très petit.)

$$O = \cos^2 s \cos^2 (R + \Delta_0) + \cos^2 (2i - s) \sin^2 (R + \Delta_0) + k' f_1,$$

$$E = \sin^2 s \cos^2 (R + \Delta_0) + \sin^2 (2i - s) \sin^2 (R + \Delta_0) - k' f_1.$$

Pour se rendre compte de la forme des courbes isochromatiques, il suffit de considérer celles à intensité nulle le long de la courbe, dans la lumière homogène, savoir :

$$E = \text{const} = 0,$$

d'où :

$$\begin{aligned} 0 &= \sin^2 s \cos^2 (R + \Delta_0) + \sin^2 (2i - s) \sin^2 (R + \Delta_0) - k' f_1 \\ &= \sin^2 s \left[1 + \cos 2 (R + \Delta_0)\right] + \sin^2 (2i - s) \left[1 - \cos 2 (R + \Delta_0)\right] - k' f_1. \end{aligned}$$

d'où, en négligeant $k'f_1$:

$$\cos 2(R+\Delta_0) = \frac{\sin^2 s - \sin^2(2i-s)}{\cos^2 s - \cos^2(2i-s)},$$

qui donne $R+\Delta_0$ en fonction de i et s.

Pour $s=o$, on voit que $2(R+\Delta_0) = \text{const.} = 0 = 2\varpi$. Donc, on retombe sur les lignes isochromatiques circulaires.

Pour s quelconque, on voit que $R+\Delta_0$ aura une valeur *maximum* immédiatement supérieure à celle qui correspond à $s=o$.

Pour $\cos^2(2i-s)=1$ et qui répond évidemment aux points de la courbe les plus éloignés de l'axe, dans les azimuths :

$$2i-s=0$$

et

$$2i-s=\varpi.$$

De même, $R+\Delta_0$ aura une valeur *minimum* immédiatement inférieure à celle qui correspond à $s=o$, et qui répond aux points de la courbe les plus voisins de l'axe quand :

$$\cos^2(2i-s)=0$$

qui rend maximum $\cos 2(R+\Delta_0)$, par suite minimum $2(R+\Delta_0)$.

Ainsi, dans les deux autres azimuths :

$$2i-s=\frac{\varpi}{2}$$

et

$$2i-s=3\frac{\varpi}{2},$$

on obtient les points les plus rapprochés de l'axe.

On retrouve ainsi les propriétés des courbes quadratiques d'Airy.

Si nous voulons passer d'une courbe quadratique d'un certain ordre à une autre d'un autre ordre, il suffit de se placer dans un certain azimuth $i=\text{const.}$, de différentier E par rapport à $R+\Delta_0$, et comme on passera ainsi sur des intensités maxima ou minima, d'égaler à zéro la dérivée obtenue. On aura ainsi :

$$\frac{dE}{d(R+\Delta_0)} = \left[-2\sin^2 s + 2\sin^2(2i-s)\right]\sin(R+\Delta_0)\cos(R+\Delta_0) = 0,$$

ce qui donnera :

$$\sin(R+\Delta_0)\cos(R+\Delta_0)=0.$$

C'est la même équation de condition que dans le cas des courbes isochromatiques circulaires, et l'on arrive, par suite, aux mêmes conclusions.

On voit que nous avons suivi exactement la même marche pour la discussion de la forme des courbes quadratiques que pour celle des lignes isochromatiques circulaires. Dans l'un et l'autre cas, c'est le cosinus de $2(R+\Delta_0)$, c'est-à-dire de la différence de marche qui nous permet de nous rendre compte de la forme des courbes. Or il convient de rapprocher cette manière de faire de celle adoptée jusqu'ici, d'après laquelle on fait dépendre l'étude du phénomène de la valeur de la tangente de la différence de marche.

Si l'on veut étudier le phénomène *le long d'une courbe isochromatique*, il suffit alors de se placer dans la lumière monochromatique et d'écrire que l'intensité est nulle le long d'une ligne obscure. Il est donc inutile de différentier l'expression de l'intensité lumineuse. De plus, *le long d'une courbe isochromatique*, la différentiation doit être prise non seulement par rapport à la différence de marche, mais encore par rapport à l'azimuth i. De sorte qu'il est inexact, comme on le trouve dans Verdet (*Optique*, p. 150), de déduire la forme des courbes quadratiques de la valeur de la tangente de la différence de marche tirée de la différentiation de l'intensité lumineuse par rapport à cette seule différence de marche.

Dans Neumann, revu par Dorn (*Optique théorique*, p. 258, 1885), cette erreur n'est pas commise, et la forme de courbes se déduit ultérieurement de la différentiation de la tangente par rapport à l'azimuth *i*.

Mais on voit que ces résultats très longs et s'écartant tout à fait de la méthode suivie pour la discussion des lignes isochromatiques circulaires, sont inutiles.

Aussi avons-nous substitué à ces méthodes celles ci-dessus indiquées.

Il ne nous reste plus qu'à étudier le cas où la lumière incidente est polarisée circulairement et elliptiquement, et à examiner le dernier problème, celui de la lumière polarisée rectilignement traversant obliquement deux lames égales et de signes contraires. C'est ce que nous ferons prochainement.

ÉTUDE SUR LES MÉTHODES ET PROCÉDÉS DE FABRICATION DU CHLORE ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE A L'AIDE DU CHLORURE DE MAGNÉSIUM

Par le docteur G. ESCHELLMANN.

(*Chemische Industrie*, janvier et février 1889.)

La grande industrie chimique est à la veille de voir se produire une révolution aussi profonde que celle à laquelle a donné lieu la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Si, comme tout porte à le croire, la préparation du chlore et de l'acide chlorhydrique au moyen du chlorure de magnésium peut fournir ces produits dans de bonnes conditions économiques, le procédé Leblanc qui, aujourd'hui, ne se soutient que grâce aux compensations qu'il retire de la vente de ces produits, devra définitivement être relégué au rang des vieilleries alchimiques. Le monopole effectif de la production du chlore et de ses dérivés, que l'Angleterre exerce depuis un demi-siècle, passera à l'Allemagne, qui possède, dans ses extraordinaires gisements du cercle de Stassfurt, une réserve naturelle, pour ainsi dire inépuisable, de la matière première, le chlorure de magnésium. Quoique moins intéressés que les Anglais, à ce débat, nous ne saurions rester indifférents au sort de cette industrie née sur notre sol et qui y a laissé quelques grandes et belles usines naguère si florissantes. C'est à ce titre que nous avons publié dans notre numéro d'avril 1888 (1) une étude complète du procédé de fabrication du chlore à l'aide du chlorure de magnésium, tel qu'il est réalisé actuellement dans les usines de Péchiney et C[e], à Salindres (Gard). Le travail que nous publions aujourd'hui n'est pas moins intéressant; quoique les recherches de l'auteur aient pour objet spécial de déterminer les meilleures conditions de traitement des eaux résiduelles magnésiennes de Stassfurt, nous y trouvons, en même temps qu'une étude nouvelle et approfondie de la partie théorique de ces réactions, une critique comparée des divers procédés proposés ou essayés jusqu'à ce jour. C'est, croyons-nous, l'ensemble le plus complet qui ait paru sur ce sujet.

L'industrie des sels de potassium de Stassfurt obtient, comme eaux résiduelles de grandes quantités de solution saturée à froid de chlorure de magnésium, dites *dernières eaux*. On estime à 200,000 tonnes au moins la masse de $MgCl^2$ produite en 1887.

Le tableau suivant fait ressortir l'importance qu'offrirait la production du chlore au moyen de ce chlorure de magnésium :

---

(1) *Moniteur scientifique*, avril 1888, p. 385. — Voir aussi juillet 1888, p. 797.

TABLEAU des produits chlorés actuellement fabriqués dans l'espace d'une année et des quantités de chlore employées a leur préparation (1).

Quantités des produits chlorés et du chlore qui y est contenu.			Chlore nécessaire à cette production avec les méthodes actuelles.		Chlore que nécessiterait cette même production par le procédé Péchiney donnant 78 pour 100 du chlore de $MgCl^2$.
					200.000 tonnes de $MgCl^2$ = 150.000 tonnes de Cl = 428.571 tonnes de chlorure de chaux.
CHLORURE DE CHAUX.					—
	Tonnes, contenant	Tonnes de Cl.		Tonnes de Cl.	Tonnes de Cl.
Angleterre.......	142.605	49.912		149.736	63.990
Continent.......	40.000	14.000		42.000	17.950
Totaux.....	182.605	63.912		191.736	81.940
CHLORATE DE POTASSIUM.					
Angleterre.......	6.000	1.737		48.387	3.320
Continent.......	1.500	435		12.096	830
Totaux.....	7.500	2.172		60.483	4.150
ACIDE CHLORHYDRIQUE.					
Allemagne.......	148.450 à 20° Baumé.	49.000	+ 5 p. 100 de perte..	51.450	51.450
Totaux en chlore.........		115.084		303.669	137.540

Les 200,000 tonnes de chlorure de magnésium de Stassfurt, représentant 150,000 tonnes de chlore, et la production de tous les produits chlorés, en admettant qu'elle se fasse à l'aide de ce chlorure de magnésium par le procédé actuel de Weldon-Péchiney, nécessitant 137,540 tonnes, on voit que Stassfurt disposerait encore de 12,460 tonnes de chlore pour couvrir un déchet ou une augmentation de consommation de 8 pour 100 et répondre aux besoins du monde entier.

Les propriétés chimiques du chlorure de magnésium ont depuis longtemps attiré l'attention des chercheurs sur la possibilité d'en dégager le chlore ou l'acide chlorhydrique.

Davy et Graham savaient que ce sel, chauffé à l'air, se décompose.

Le 1er février 1847, *Tilghman* brevète un procédé de préparation du chlore consistant à chauffer le chlorure de magnésium à sec avec du bioxyde de manganèse.

En 1864, le docteur *Clemm* décrit un procédé de préparation du chlore par l'action du bioxyde de manganèse et de la vapeur d'eau sur le chlorure de magnésium chauffé, et de préparation de l'acide chlorhydrique par l'action de la vapeur d'eau surchauffée sur le chlorure de magnésium, dans le four à moufles employé à la décomposition du sel marin par l'acide sulfurique.

(1) Pour le chlore nécessaire à la fabrication du chlorure de chaux, on a pris, comme base de calcul, les rendements par le procédé Weldon, avec 30 pour 100 de chlore effectif.

Pour le chlore consommé pour la production du chlorate de potassium, on a pris la même base de calcul, en admettant que l'ancien procédé à la chaux rend en chlore de l'acide chlorique 1 : 5.5 et 70 pour 100 de chlorate. Pour le chlore que nécessiterait la même production avec le procédé Weldon-Péchiney, on a porté en compte les rendements fournis par le nouveau procédé de Muspratt-Eschellmann, c'est-à-dire 1 : 5.2 et 92 pour 100 de chlorate cristallisé.

Viennent ensuite :

En 1870, brevet américain de *Haydn Mozart Baker* pour la décomposition du chlorure de magnésium en présence d'alumine ou d'acide silicique.

En 1871, brevet anglais de *W. Weldon*, action de la vapeur d'eau sur le chlorure de magnésium.

Puis toute la série des brevets *Solvay* (1) :

D. R. P. nº 1185 du 10 juillet 1877 (2).
D. R. P. nº 13528 du 2 juillet 1880.
D. R. P. nº 29846 du 7 mai 1884.
D. R. P. nº 32331 du 3 décembre 1884.
D. R. P. nº 31219 du 7 mai 1884.
D. R. P. nº 34404 du 28 juillet 1885.
D. R. P. nº 34690 du 8 août 1885.
D. R. P. nº 44865 du 6 décembre 1887.

Les brevets de *Ramdohr* D. R. P. nº 9473 du 19 août 1879 avec addition du 9 octobre, même année.

Weldon, 1881, brevet allemand nº 17050 du 4 mai 1881 et brevet anglais du 7 mars, même année.

Eschellmann, brevet allemand du 17 juillet 1881, nº 17058.

Ramdohr, *Blumenthal et Cᵉ*, brevet allemand du 6 septembre 1881, nº 19259.

Péchiney seul ou avec *Weldon* :

D. R. P. nº 30841 du 1ᵉʳ juillet 1884.
D. R. P. nº 31671 du 8 août 1884.
D. R. P. nº 34397 du 31 mai 1885.
D. R. P. nº 35227 du 20 août 1885.
Brevets anglais nᵒˢ 14653 et 14654 du 27 octobre 1887.

Neustassfurt, brevet allemand nº 36673 du 25 septembre 1885.

A. Vogt, brevet allemand nº 37083 du 27 novembre 1885.

Bohlig et Heyne, brevet allemand nº 39566 du 3 juillet 1886.

Konther, brevet allemand nº 41351 du 20 juillet 1887.

Heinzerling et Schmid, brevet allemand nº 41996 du 24 mars 1887.

Schlœsing, brevet anglais nº 11821 du 30 août 1887.

Neustassfurt, addition au brevet nº 36673, demande en date du 22 octobre 1888 sous le nº S nº 4353 (3).

On le voit, les solutions proposées sont nombreuses, et il peut n'être pas sans intérêt pour la science et pour l'industrie de les soumettre à une critique basée sur des expériences scientifiques et pratiques pour bien fixer l'état de la question et prévenir l'éparpillement des forces.

Il importait d'abord de soumettre le chlorure de magnésium à une nouvelle étude chimique et physique, car, malheureusement, les recherches des praticiens ne trouvent ici dans la théorie qu'un appui insuffisant. Tout ce que nous apprennent les traités de chimie se borne à ceci : le chlorure de magnésium cristallise de ses solutions aqueuses avec 6 molécules d'eau; lorsqu'on cherche à le dessécher, il perd de l'acide chlorhydrique et le sel qui reste après le départ de l'eau contient plus ou moins d'oxyde de magnésium. Nous ne savons rien sur les conditions de cette dissociation.

---

(1) Publiés au fur et à mesure de leur apparition par le *Moniteur scientifique*. Voir les tables des années 1884, 1885, 1887.

(2) *Deutsches Reichs Patent*.

(3) *Monit. scient.*, novembre 1888, p. 1337.

Essais de laboratoire.

Notre travail ayant surtout pour but l'étude des réactions qui intéressent la pratique et l'examen des procédés qui peuvent être appliqués aux dernières-eaux de l'industrie de Stassfurt, on a choisi, comme matière première, le chlorure de magnésium obtenu avec ces eaux.

A de très petits écarts près, les eaux résiduelles de Stassfurt, marquant environ 35° Baumé, sont ainsi composées :

$MgCl^2$	28.05	pour 100
$MgSO^4$	3.10	—
$MgBr^2$	0.31	—
KCl	1.20	—
NaCl	1.20	—
H^2O	66.14	—
	100,00	

Le sel qu'on en retire par l'évaporation et qui a servi à tous nos essais contient :

$MgCl^2$ (Br^2)	46.83	pour 100
KCl	2.10	—
NaCl	1.65	—
H^2O	49.42	—

On sait que l'on ne peut concentrer à l'air libre, sans que l'acide chlorhydrique se dégage, au delà du point indiqué par le rapport :

$$MgCl^2\text{, 1 molécule; } H^2O\text{, 6 molécules.}$$

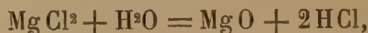
A chaud, le produit est liquide et marque environ 45° Baumé. A froid, il se concrète en masse solide, blanche. Il n'y a aucune difficulté pratique à cette concentration qui a été appliquée à Stassfurt à 12,667 tonnes en 1887.

Les usines à potasse d'Aschersleben ont breveté, en date du 1er janvier 1885, D. R. P. n° 32328, l'évaporation ultérieure dans le vide. Il suffit de chauffer assez pour maintenir le produit en fusion, et l'on obtient ainsi, au dire des inventeurs, du chlorure de magnésium à peu près anhydre.

Ce procédé ne s'est pas répandu.

Comme l'évaporation à l'air libre ne peut être poussée au delà du rapport $MgCl^2 : H^2O = 1 : 6$, il était important de connaître exactement ce qui se passe lorsque l'on chauffe plus loin.

Théoriquement, en vertu de l'équation simple :



$$MgCl^2 + H^2O = MgO + 2HCl,$$

il suffit d'une molécule d'eau pour décomposer une molécule de chlorure de magnésium anhydre.

Mais la réaction n'est pas aussi simple : une partie du chlore se dégage sous forme d'acide chlorhydrique, et il reste de la magnésie mélangée ou combinée à une proportion de chlorure de magnésium variable avec les conditions de l'expérience.

Les conditions à considérer sont :

1° La température;
2° La tendance de dissociation du chlorure de magnésium hydraté;
3° La réaction de la vapeur d'eau formée sur le chlorure de magnésium;
4° Enfin l'état physique du produit chauffé.

On ne s'est pas proposé d'étudier séparément l'action de chacun de ces éléments.

Il suffisait de connaître la résultante, et surtout l'influence de la température et celle des masses de vapeur d'eau en présence. A cet effet, on s'est servi d'un tube à combustion ordinaire, en verre peu fusible, disposé dans une grille à gaz fermée et établie de manière à former comme une sorte d'étuve où il est facile d'obtenir et de maintenir bien égales les températures moyennes où l'on a opéré (1).

Les températures inférieures à 280° ont été déterminées au moyen de thermomètres à mercure fixés d'espace en espace le long du tube, le réservoir à son contact. Pour les températures supérieures, on s'est servi du thermomètre thermo-électrique décrit par M. H. Le Châtelier dans le n° 15 de « La Lumière électrique » (2).

Le tube chargé de chlorure de magnésium, on en a relevé les deux extrémités pour empêcher qu'elles ne viennent à s'obturer par le sel fondu, et on l'a disposé bien horizontalement afin que la couche de chlorure de magnésium y reste également répartie.

L'une des extrémités du tube étant recourbée et le tube taré, on introduit le chlorure de magnésium en petits fragments, on courbe à la lampe l'autre extrémité et l'on pèse. Durant l'opération, on a soin de maintenir chaudes les pointes, notamment celle opposée au côté du dégagement, pour y empêcher la condensation des vapeurs d'eau et d'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique est absorbé dans une lessive caustique titrée, contenue dans un appareil à boules ordinaires.

A la fin de chaque expérience, on relie l'extrémité d'arrivée du tube avec un gazomètre contenant de l'azote qui balaie le tube des vapeurs acides, puis on laisse refroidir au sein de l'atmosphère d'azote. En pesant le tube, on obtient le poids du résidu de la calcination, et, par différence, le poids d'eau et d'acide chlorhydrique enlevés. L'oxygène absorbé se déduit de la quantité de chlore qui se retrouve dans l'acide chlorhydrique condensé. La concordance d'un grand nombre d'analyses et d'essais de contrôle a fait ressortir la bonté de cette méthode de recherche.

L'azote fourni par un gazomètre arrive dans le tube après s'être desséché sur de l'acide sulfurique et dans un tube-témoin d'anhydride phosphorique.

1re *expérience.* — $MgCl^2$ chauffé à 350°. A la fin de l'expérience seulement, on envoie un courant de gaz azote pendant 5 minutes pour balayer le tube.

Après 7 minutes de chauffage, il commence à se condenser de l'eau à l'extrémité froide de l'appareil et le chlorure de magnésium se ramollit.

Après 10 minutes, le chlorure est quasi fondu; le dégagement de vapeur s'accentue.

Après 14 minutes, le sel fondu est en pleine ébullition.

Après 20 minutes, la fusion aqueuse est terminée; le sel se concrète; température, 350 degrés;

Après 25 minutes, il vient beaucoup d'eau et d'acide chlorhydrique; le sel est solide.

Après 1 heure, température toujours égale à 350°; il n'y a plus de dégagement apparent.

Après 1 heure 3/4, on arrête l'expérience et l'on fait passer Az dans le tube, pendant 5 minutes.

Calcul des résultats.

On a employé 54 gr. 6 de chlorure de magnésium, contenant :

$MgCl^2$	25.57	= 19.11Cl.
NaCl	0.90	
KCl	1.15	
H^2O	26.98	
	54.60	

(1) Pour les détails de cet appareil, avec figure, nous renvoyons au mémoire original.

(2) Numéro du 15 avril 1887.

Il s'est dégagé, sous forme de HCl, 6 gr. 024 de chlore, soit 31.52 pour 100 du chlore total.

2e *expérience.* — Température, 550 à 600°. Azote pendant 5 minutes à la fin de l'expérience.

Marche de la température :	après 15 minutes	420°
—	après 20 minutes	450°
—	après 23 minutes	500°
—	après 25 minutes	550°

Reste constante à 550° après 40 minutes, 1 heure et 1 heure 3/4. On met fin à l'expérience.

Calcul des résultats. — Employé 35 gr. 78 de chlorure de magnésium contenant :

$MgCl^2$	16.78 = 12.52 Cl
NaCl	0.59
KCl	0.75
H^2O	17.68
	35.78

On recueille 5 gr. 75 de chlore sous forme de HCl, soit 45.93 pour 100 du chlore total.

Eau décomposée	8.25 pour 100
Poids du résidu	13 gr. 48
Poids des produits dégagés à la calcination	22 gr. 3

Pour le calcul de l'eau, nous nous servons des égalités suivantes :

H^2O *dans le résidu* = [H^2O *contenu dans le sel mis en expérience* + HCl *recueilli* — O] — *perte de poids à la calcination.*

H^2O *dégagé comme tel* = H^2O *contenu dans le sel mis en expérience* — [H^2O *dans le résidu* + H^2O *décomposé pour former* HCl].

Dans l'expérience n° 2, nous calculons la composition du résidu calciné :

NaCl	= 0 gr. 59	4.33 pour 100
KCl	= 0 gr. 75	5.50
MgO	= 3 gr. 24	23.75
$MgCl^2$	= 9 gr. 06	66.42
Poids du résidu calculé	= 13 gr. 64	100.00
Poids du résidu pesé	= 13 gr. 48	
Différence	= —0 gr. 16	

d'où nous concluons que l'eau a été entièrement chassée.

Expérience n° 3. — Deux chauffages successifs : (*a*) 1 heure trois quarts à 350° et (*b*) 1 heure trois quarts à 550-600°. A la fin de chaque phase, on fait passer Az pendant 5 minutes. On a mis en expérience 61 gr. 48 de chlorure de magnésium :

$MgCl^2$	28 gr. 79 = 21 gr. 52 Cl.
NaCl	1 gr. 02
KCl	1 gr. 29
H^2O	30 gr. 38

(a) *Résultats après la première chauffe à* 350°.

Chlore dégagé sous forme de HCl, 6 gr. 813, soit 31.66 pour 100 de chlore contenu.

Résidu pesé, 27 gr. 13.

Perte à la calcination, 34 gr. 35, d'où il résulte qu'il est parti 95.07 pour 100 de

l'eau, y compris 5.68 pour 100 d'eau employée à la décomposition du sel et dégagée sous forme de HCl.

Calcul du résidu.

H^2O	1 gr. 498	soit	5.48 pour 100
NaCl	1 gr. 02	—	3.73
KCl	1 gr. 29	—	4.72
$MgCl^2$	19 gr. 674	—	72.02
MgO	3 gr. 838	—	14.05
Résidu calculé	27 gr. 320	—	100.00
Résidu pesé	27 gr. 13		
Différence	— 0 gr. 19		

b) *Après la deuxième chauffe à* 550-600°.

Chlore dégagé : 2 gr. 592, soit en tout 43.7 pour 100 du chlore contenu au début de l'expérience (*a*).

Résidu pesé : 23 gr. 55.

Perte totale à la calcination : 37 gr. 93

H^2O décomposé pour former HCl : 7.84 pour 100.

Calcul du résidu.

NaCl	1 gr. 02	soit	4.28 pour 100
KCl	1 gr. 29	—	5.42
$MgCl^2$	16 gr. 21	—	68.05
MgO	5 gr. 30	—	22.25
Résidu calciné	23 gr. 82	—	100.00
Résidu pesé	23 gr. 55		
Différence	— 0 gr. 27		

Expérience n° 4. — Trois chauffes successives à 250-280°, 350 et 550°. A la fin de chaque chauffe, on fait passer l'azote pendant 5 minutes. On a employé 34 gr. 15 de chlorure de magnésium :

$MgCl^2$	15 gr. 992 = 11 gr. 952 Cl.
NaCl	0 gr. 564
KCl	0 gr. 717
H^2O	16 gr. 877
	34 gr. 15

Voici les résultats après la 1re (*a*), la 2e (*b*) et la 3e chauffe (*c*) :

a) Chlore dégagé sous forme de HCl = 16.48 pour 100 du chlore total :

Poids du résidu pesé, 17 gr. 627.
Perte à la calcination, 16 gr. 523.
Eau éliminée, y compris l'eau décomposée pour former HCl, 88.53 pour 100 de l'eau totale.
Eau décomposée pour former HCl, 2.95 pour 100.

b) Chlore dégagé (y compris celui dégagé dans la partie (*a*) = 1 gr. 677, soit 30.52 pour 100 du chlore total :

Poids du résidu, 15 gr. 058.
Perte à la calcination (*b*), 2 gr. 569.
Eau éliminée (*a*) et (*b*), 95.77 pour 100 de l'eau totale.
Eau décomposée (*a*) et (*b*), 5.47 pour 100.

c) Chlore dégagé (a) + (b) + (c), 1 gr. 764, soit 44.4 pour 100 du chlore total :

Poids du résidu, 12 gr. 995.
Perte à la calcination (c), 2 gr. 063.
Eau éliminée, 100 pour 100.
Eau décomposée (a) + (b) + (c), 8.13 pour 100.

Calcul des résidus après chaque chauffe.

	a (250-280°).		b (350°).		c (550-600°).	
	gr.	pour 100.	gr.	pour 100.	gr.	pour 100.
H^2O	1.935	= 10.94	0.713	= 4.70	»	= »
Na Cl	0.564	= 3.19	0.564	= 3.72	0.564	= 4.28
K Cl	0.717	= 4.05	0.717	= 4.73	0.717	= 5.45
Mg O	1.110	= 6.28	2.054	= 13.55	2.992	= 22.74
$Mg Cl^2$	13.356	= 75.54	11.112	= 73.30	8.886	= 67.53
Totaux : résidus calculés	17.682	100.00	15.160	100.00	13.159	100.00
— résidus pesés	17.627		15.058		12.995	
Différences	0.021		0.102		0.164	

Expérience n° 5. — Conduite comme l'expérience n° 4, mais avec courant d'azote continué durant *tout le temps* du chauffage.

Employé 37 grammes de chlorure de magnésium :

$Mg Cl^2$	= 17 gr. 327 = 12 gr. 95 Cl.
Na Cl	= 0 gr. 611
K Cl	= 0 gr. 777
H^2O	= 18 gr. 285
	37 gr. 000

Résultats.

a) Après la première chauffe à 250-280° :

Chlore dégagé sous forme de HCl, 3 gr. 515, soit 27.14 pour 100 du chlore total.
Poids du résidu, 18 gr. 062.
Perte à la calcination, 18 gr. 938.
Eau éliminée, y compris l'eau décomposée pour former HCl = 88.14 pour 100 de l'eau totale.
Eau décomposée pour former HCl = 4.87 pour 100.

b) Après le chauffage à 350° :

Chlore dégagé sous forme de HCl (a) + (b), 32.36 pour 100 du chlore total
Perte à la calcination (b), 0 gr. 898.
Poids du résidu, 17 gr. 164.
Eau décomposée et éliminée, 90.08 pour 100 de l'eau totale.
Eau décomposée, 5.8 pour 100.

c) Après la chauffe à 550-600° :

Chlore dégagé dans les trois phases, 46.8 pour 100 du chlore total.
Perte à la calcination (c), 2 gr. 864.
Poids du résidu, 14 gr. 3.
Eau dégagée ou décomposée en totalité.
Eau décomposée, 8.4 pour 100.

Calcul des résidus après chaque chauffe.

	a (250-280°).		b (350°).		c (550-600°).	
	gr.	pour 100.	gr.	pour 100.	gr.	pour 100.
H^2O	2.169	= 11.94	1.813	= 10.50	»	»
Na Cl	0.610	= 3.36	0.610	= 3.53	0.610	= 4.36
K Cl	0.777	= 4.28	0.777	= 4.49	0.777	= 5.54
MgO	1.980	= 10.90	2.360	= 13.65	3.415	= 24.36
$MgCl^2$	12.684	= 69.52	11.721	= 67.83	9.218	= 65.75
TOTAUX : résidus calculés	18.160	100.00	17.281	100.00	14.020	100.00
— résidus pesés	18.062		17.164		14.300	
Différence	— 0.098		— 0.117		+ 0.280	

Le résidu de la calcination (*c*) a été oxydé par un courant d'air, le chlore recueilli dans une solution d'iodure de potassium et le résidu pesé à nouveau.

On a obtenu :

Poids du résidu	9 gr. 27
Perte à l'oxydation	4 gr. 75
Chlore	6 gr. 279

Calcul de la perte à l'oxydation d'après la quantité de chlore obtenue :

Cl	6 gr. 279
— O	1 gr. 415
Calculé	4 gr. 864
Pesé	4 gr. 75
Différence	0 gr. 114

L'analyse indique encore dans le résidu 1 gr. 15 de chlore. Ce résidu se compose de :

K Cl	0 gr. 777
Na Cl	0 gr. 61
$MgCl^2$	0 gr. 548
Mg O	7 gr. 098 (1)
Résidu calculé	9 gr. 033
Résidu pesé	9 gr. 270
Différence	+ 0 gr. 237

Le chlore dégagé se décompose en :

Chlore à l'état de H Cl	6 gr. 061
Chlore à l'état de Cl	6 gr. 279
Il est resté Cl dans le résidu	0 gr. 41
Total	12 gr. 750
Cl dans le sel initial	12 gr. 95
Différence	0 gr. 2

balance qui prouve la précision du mode d'expérience employé.

Expérience n° 6. — Avec courant d'azote pendant toute la durée des chauffes. On a pris 45 gr. 7 de chlorure de magnésium :

$MgCl^2$	21 gr. 401 = 15 gr. 994 Cl.
Na Cl	0 gr. 754
K Cl	0 gr. 960
H^2O	22 gr. 585
	45 gr. 7

(1) Correspondant aux 12 gr. 599 de chlore dégagé sous forme de H Cl et de Cl.

A) *Température*, 250-280°.

	Après 6 heures.	12 heures.	17 heures.	19 heures 1/2.
Chlore total dégagé........	28 pour 100	32.8 pour 100	33.2 pour 100	33.24 pour 100
Perte à la calcination......	23gr51	+ 1.12	+ 0.05	+ 0.005
Résidu	22.19	21.07	21.02	21.015
Pour 100 d'eau dégagée....	82.2	90.4	90.415	90.42
Pour 100 d'eau décomposée.	5.02	5.89	5.9	5.97

Calcul du résidu :

H^2O	2.164	=	10.23 pour 100
Na Cl	0.754		3.56
K Cl	0.960		4.54
Mg O	2.996		14.16
Mg Cl^2	14.286		67.51
Résidu calculé	21.160		100.00
Résidu pesé	21.015		
Différence	— 0.145		

B) *Température*, 550-600°, pendant 6 heures. On a :

Chlore total dégagé	44.64 pour 100
Perte à la calcination	3 gr. 285
Résidu	17 gr. 73
Pour 100 d'eau dégagée	100 pour 100
Pour 100 d'eau décomposée	8.01 pour 100

Calcul du résidu :

Na Cl	0.754	=	4.29 pour 100
K Cl	0.960		5.48
Mg O	4.023		22.86
Mg Cl^2	11.848		67.37
Résidu calculé	17.585		100.00
Résidu pesé	17.73		
Différence	+ 0.145		

Comme contrôle, on a analysé le résidu qui contenait 9 gr. 44 de chlore. Le calcul indique 9 gr. 659, soit une différence de 0 gr. 219.

Expérience n° 7. — Avec courant d'azote, à 180-200° pendant 91 heures de chauffe divisées en treize opérations de 7 heures chacune. A la fin de chaque chauffe, on a déterminé l'acide chlorhydrique dégagé et le poids du résidu.

A.

	Poids du chlore dégagé à chaque chauffe.	Représentant pour 100 du chlore total.	Pour 100 de l'eau éliminée (compris H^2O décomposé).
	gr.	pour 100.	pour 100.
1........	0.65	4.92	72.000
2........	0.5207	3.94	6.420
3........	0.3327	2.52	5.980
4........	0.1827	1.39	0.870
5........	0.1553	1.18	0.440
6........	0.1417	1.07	0.420
7........	0.1350	1.02	0.330
8........	0.1327	1.00	0.300
9........	0.1240	0.94	0.276
10........	0.1240	0.94	0.276
11........	0.1240	0.94	0.276
12........	0.1110	0.85	0.230
13........	0.1042	0.79	0.202
	2.8380	21.50	88.020

Au total, on a, après 91 heures de chauffe :

Chlore dégagé sous forme de HCl	2.838 = 21.5 pour 100 du chlore total.
Perte à la calcination	18.687
Poids du résidu	19.033
Eau éliminée et décomposée	88.2 pour 100
Eau décomposée	3.86 pour 100

B. — On chauffe maintenant à 550-600° pendant 2 heures. On a

Chlore dégagé, ensemble	46 pour 100 du chlore total.
Perte à la calcination (B)	4.633
Poids du résidu	14.4
Eau décomposée	8.26 pour 100

Le calcul donne, pour le poids théorique du résidu, 14 gr. 373.

Expérience n° 8. — Avec courant d'azote jusqu'à ce qu'il cesse de se dégager HCl. On a employé :

Chlorure de magnésium, 41 gr. 98, contenant :

$MgCl^2$	19.659	= 14.693 Cl.
NaCl	0.693	
KCl	0.881	
H^2O	20.747	
	41.980	

A. — On a chauffé trois fois de suite à 250-280°, pendant 7 heures chaque fois. On a eu :

Chlore dégagé par la première chauffe	4.51
— — deuxième chauffe	0.01
— — troisième chauffe	0.00

Le résultat, après la troisième chauffe, est :

Chlore dégagé sous forme de HCl	4.52 = 30.76 pour 100 du chlore total.
Perte à la calcination	22.73
Poids du résidu	19.25
Eau éliminée et décomposée	92.07 pour 100
Eau décomposée	5.52 pour 100
Poids du résidu calculé	19.377

B. — On chauffe maintenant à 350-400°. La combinaison stable à 250-280°, dont la première partie de cet essai prouve l'existence, se décompose peu à peu à 350-400°. Après 14 heures, il continuait à se dégager de l'acide chlorhydrique.

Chlore dégagé, ensemble	35.19 pour 100 du chlore total.
Poids du résidu	18.45
Poids du résidu calculé	18.596

C. — On chauffe encore pendant 14 heures à 550-600° :

Chlore dégagé, ensemble	45.2 pour 100 du chlore total
Poids du résidu	16.36
Poids du résidu calculé	16.089

Composition des résidus calculée pour 100 parties.

	A (250-280°).	B (350-400°).	C (550-600°).
H^2O	8.5 pour 100	7.36 pour 100	»
Na Cl	3.57	3.73	4.31
K Cl	4.54	4.73	5.48
Mg O	13.14	15.66	23.24
Mg Cl^2	70.25	68.52	66.97
	100.00	100.00	100.00

Expérience n° 9. — Employé 33 gr. 8 de sel :

A. Chauffe de 1 heure 3/4 à 180-200°.
B. Chauffe de 7 heures à 180-200°.
C. Chauffe de 5 heures à 550-600°.

Sans courant d'azote au cours de l'expérience; seulement, à la fin de chaque chauffe, on a balayé le tube avec Az pendant 5 minutes.

	A	B	C
Pour 100 de chlore dégagé	0.9 pour 100	1.96 pour 100	44.31 pour 100
Perte à chaque calcination	5.15	4.97	10.46
Poids du résidu pesé	28.65	23.68	13.22
Poids du résidu calculé	»	23.686	13.035
Pour 100 d'eau éliminée	30.32	59.47	100.00
Pour 100 d'eau décomposée	0.16	0.353	7.95

Expérience n° 10. — Employé 33 grammes de chlorure de magnésium. On a chauffé à 300-350° jusqu'à ce qu'il cesse de se dégager HCl.

Le tableau suivant indique les résultats :

	Poids du chlore dégagé à l'état de H Cl.	Soit pour 100 du chlore total.	Perte de poids.	H^2O pour 100.
1re chauffe de 5 heures	3.71	32.12	18.10	92.61
2e chauffe de 5 heures	0.0178	0.15	0.06	»
3e chauffe de 5 heures	0.0085	0.08	0.008	»
4e chauffe de 5 heures	»	»	»	»
Totaux	3.7363	32.35	18.168	93.01

Eau décomposée		5.81 pour 100
Poids du résidu : calculé	14.936	
— pesé	14.83	
Différence	0.094	

On a chauffé ensuite à 550-600° durant 2 heures :

Chlore dégagé (ensemble)	46.06 pour 100
Poids du résidu pesé	12.54
Poids du résidu calculé	12.571
Eau décomposée	8.27 pour 100

Les résultats des expériences de laboratoire sont résumés dans le tableau ci-après :

NUMÉROS DES ESSAIS.	TEMPÉRATURE.	DURÉE.	POUR 100 Cl.	POUR 100 H^2O.	POUR 100 H^2O décomposée.
		SANS COURANT D'AZOTE.			
9 (*a*)............	180-200°	9 heures.	1.96	59.47	0.353
4 (*a*)............	250-280°	2 —	16.48	88.53	2.95
4 (*b*)............	350°	2 —	30.52	95.77	5.47
1 —	350°	2 —	31.52	»	»
3 —	350°	2 —	31.66	95.07	5.68
2 —	550°	2 —	45.93	100.00	8.25
3 —	550°	2 —	43.7	100.00	7.84
4 (*c*)............	550°	2 —	44.4	100.00	8.13
9 (*b*)............	550°	5 —	44.31	100.00	7.95
		AVEC AZOTE.			
7 (*a*)............	180-200°	91 heures.	21.5	88.02	3.86
5 (*a*)............	250-280°	2 —	27.14	88.14	4.87
6 (*a*)............	250-280°	21 —	33.24	90.42	5.97
8 (*a*)............	250-280°	21 —	30.76	92.07	5.52
10 (*a*)............	300-350°	20 —	32.35	93.01	5.81
5 (*b*)............	350°	2 —	32.36	90.08	5.8
8 (*b*)............	380-400°	14 —	35.19	93.4	6.33
5 (*c*)............	550°	2 —	46.8	100.00	8.40
6...............	550°	2 —	44.64	100.00	8.01
8...............	550°	14 —	45.2	100.00	8.11
7...............	550°	2 —	46.0	100.00	8.26
10...............	550°	2 —	46.06	100.00	8.27

Le résultat moyen des analyses 6 (*a*), 8 (*a*) et 10 (*a*) conduit à admettre l'existence d'un composé stable aux températures de 250-350°. Il y a en présence 6 H^2O pour 1 $MgCl^2$. En tenant compte de la magnésie formée à ce moment, déduite de la quantité d'eau décomposée, on arrive à la formule d'un oxychlorure hydraté : $2\,MgO.4\,MgCl^2 + 3\,H^2O$. On a :

	Moyenne trouvée.	Calcul.
$MgCl^2$..................................	74.8 pour 100	73.9
MgO..................................	15.0	15.6
H^2O..................................	10.2	10.5
	100.0	100.0

Cet oxychlorure se forme lorsque l'on chauffe du chlorure de magnésium hydraté à 250°. Il ne se décompose ultérieurement qu'au-dessus de 350° (expérience 8) (*b*).

Il ne paraît pas se former d'autre oxychlorure plus chloré ou plus hydraté. Les diagrammes des expériences 5 (*a*) et 7 (*a*) montrent clairement que si l'on avait prolongé la durée de chauffe, on aurait obtenu le même oxychlorure.

En chauffant à 550° (expériences 5, 6, 7, 8, 10), on dégage 45.74 pour 100 en moyenne de chlore, sous forme d'acide chlorhydrique, et le sel restant est anhydre.

Si l'on calcule la quantité de chlorure de magnésium équivalente aux chlorures alcalins KCl, NaCl, qui forment avec $MgCl^2$ des sels doubles plus stables, et que l'on porte cette quantité en déduction du $MgCl^2$ total du résidu, on trouve qu'il reste en présence, à 550°, exactement 1 molécule de $MgCl^2$ pour 1 molécule de MgO, c'est-à-dire qu'il se produit l'oxychlorure anhydre :



$$MgO.\,MgCl^2.$$

L'existence de cette combinaison ressort à l'évidence de l'analyse des sels chauffés à 550° et de la détermination du chlore qui se dégage, à l'état libre, lorsqu'on oxyde ce résidu par l'air à 550° (voir les expériences 5, 6 et 8).

Le résultat final ne change pas si l'on porte le sel immédiatement à 550° ou si on l'y amène progressivement après l'avoir maintenu plus ou moins longtemps à une température inférieure.

Enfin ce résultat n'est modifié par le passage d'un gaz inerte comme l'azote qu'en ce sens que la décomposition, comme il était à prévoir, marche plus vite à une température donnée lorsqu'on balaye les produits, eau et acide chlorhydrique.

Données thermochimiques du chlorure de magnésium.

$MgCl^2 + 6\,H^2O = 32.970$ calories.
$Mg.Cl^2 = 151.010$ —
$Mg.O = 146.992$ —

Calcul de la décomposition totale : $MgCl^2 + 6\,Aq = MgO + 2\,HCl + 5\,Aq$.

Valeurs thermiques.

Négatives.		*Positives.*	
$Mg.Cl^2 =$	151.010 calories.	$Mg.O =$	146.992 calories.
$MgCl^2 + 6\,Aq =$	32.970 —	2 H. 2 Cl =	44.002 —
1 H^2O décomposé =	58.161 —		190.994 calories.
5 Aq volatilisés =	58.860 —		
	301.001 calories.		

Pour 1 H^2O, nous calculons la décomposition d'après la formule :

$$58.069 + 1.65\,(156\text{-}100) = 58.161 \text{ calories,}$$

en admettant 156° pour la température de réaction.

Pour les 5 Aq dont la vapeur s'échappe à la même température, on a :

$$5 \times 18 \times 654 = 58.860 \text{ calories.}$$

Pour décomposer $MgCl^2 + 6\,H^2O$ en acide chlorhydrique, magnésie et vapeur d'eau, nous aurons à fournir :

— 301.001 calories.
+ 190.994 —
— 110.007 calories.

En supposant que nous puissions, avec le concours de l'oxygène atmosphérique, dégager tout le chlore de $MgCl^2 + 6\,H^2O$ sous forme de chlore libre, l'eau étant éliminée sous forme de vapeur à 156°, nous aurons :

Valeurs thermiques.

Négatives.		*Positives.*	
$MgCl^2 =$	151.010 calories.	$MgO =$	146.992 calories.
$MgCl^2 + 6\,H^2O =$	32.970 —		
Pour vaporiser 6 H^2O à 156° =	70.632 —		
	254.612 calories.		

et il vient, pour transformer $MgCl^2 + 6\,H^2O + O$ en $MgO + Cl^2 + 6\,H^2O$ vapeur à 156° centigrades :

— 254.612 calories.
+ 146.992 —
— 107.620 calories.

Dans les deux cas, en prenant comme base de calcul les conditions théoriques les plus favorables, nous devrons faire intervenir une grande part de chaleur extérieure. On peut déduire de là que tous les procédés basés sur ces réactions entraîneront de fortes dépenses de combustibles, et cet apport de chaleur extérieure sera nécessairement encore plus considérable que ne le feraient prévoir les considérations théoriques en raison de ce que les réactions ne se passent pas à la température ordinaire, mais seulement à 550° centigrades environ.

ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Pour fabriquer l'acide chlorhydrique avec les lessives de Stassfurt, il faut d'abord les amener, par évaporation, à représenter $MgCl^2 + 6 H^2O$. Cette concentration peut être faite dans des vaisseaux en fonte.

Si l'on chauffe le sel $MgCl^2 + 6 H^2O$ jusqu'au rouge, la moitié environ du chlore qu'il contient se dégage à l'état d'acide chlorhydrique. La décomposition s'arrête là et, pour la compléter, il faut mettre en présence du chlorure de magnésium chauffé l'eau néces saire à la double décomposition. A cet effet, on peut imaginer les moyens suivants :

1° Chauffer extérieurement le sel $MgCl^2 + 6 Aq$ et faire arriver de la vapeur d'eau sur le sel chaud;

2° Mélanger $MgCl^2 + 6 Aq$ avec des sels qui ne perdent leur eau qu'à la température rouge; chauffer ce mélange et récupérer ensuite le sel auxiliaire pour l'employer à d'autres opérations;

3° Chauffer $MgCl^2 + 6 Aq$ à la flamme directe, en ayant soin que les gaz de combustion apportent la vapeur d'eau nécessaire à la réaction, soit que l'on brûle des charbons très aqueux, soit que l'on injecte de la vapeur au sein des gaz de combustion.

A la première catégorie de procédés se rattachent les brevets :

Docteur Clemm, 1864. Chauffer le chlorure de magnésium dans le four à moufles à sulfate en même temps qu'on injecte de la vapeur d'eau.

Weldon, 1871.

Heinzerling et Schmid, 1887. — Four servant à décomposer les chlorures métalliques pour la production de gaz chlorhydrique, de chlore et d'oxydes métalliques.

Les avantages de ces procédés consistent dans la facilité avec laquelle se condense l'acide chlorhydrique exempt de tout mélange avec des gaz de combustion, etc., et dans la pureté du produit.

Les inconvénients sont nombreux : d'abord toute la chaleur nécessaire à la décomposition doit être amenée de l'extérieur, et, comme on ne peut faire usage d'appareils en métal qu'à la condition d'en garnir les parois de matériaux inattaquables à l'acide chlorhydrique, il y a beaucoup de chaleur perdue. La vapeur d'eau, qu'il faut surchauffer pour ne pas refroidir la masse, ne *traverse pas* celle-ci; elle en lèche seulement la couche superficielle et, les surfaces de contact étant très limitées, la décomposition marche lentement.

Heinzerling et Schmid proposent de chauffer d'abord dans un cylindre en métal avec agitateur, jusqu'à ce que le sel $MgCl^2 + 6 Aq$ se solidifie. On décompose ensuite celui-ci dans un four à étages que les gaz de combustion traversent de part en part dans plusieurs cheminées. En sens inverse de la marche du sel circulent la vapeur d'eau et le gaz chlorhydrique échappés du cylindre où se fait la première opération. L'oxychlorure au rouge se décompose complètement au contact de ces vapeurs.

Ce dispositif présente tous les inconvénients inhérents aux procédés du premier groupe. De plus, la main-d'œuvre nécessitée par le passage des matériaux d'un étage à l'autre est très onéreuse, indépendamment des difficultés de construction de l'appareil.

L'idée de faire circuler les gaz en sens inverse de l'oxychlorure n'est pas nouvelle, car déjà, dans son brevet de 1881, Weldon l'a mise en avant. Il opérait dans des cylindres; la complication des appareils a empêché son procédé de devenir industriel.

A la deuxième catégorie de procédés se rattachent les brevets suivants :

1881, *G. Eschellmann.*
1886, *E. Bohlig et Heyne.*
1887, *Konther.*

C'est sans doute l'auteur de ce mémoire qui, le premier, a attiré l'attention sur l'idée mère de ces procédés. Il se servait comme adjuvant de la kiéserite ou du sulfate de magnésie. Après l'opération, on récupère par lixiviation et cristallisation le sulfate $MgSO^4 + 7 Aq$.

Ce qui tue ce procédé, ce sont les frais de chauffage et la main-d'œuvre de régénération du sulfate.

Konther se sert du chlorure de calcium qu'il régénère d'ailleurs de la même manière.

Les désavantages du procédé précédent se retrouvent dans celui-ci.

Bohlig et Heyne paraissent viser autant à obtenir un charbon magnésien, destiné aux mêmes usages que le noir animal, qu'à produire l'acide chlorhydrique.

Ils font absorber la solution de chlorure de magnésium à de la sciure de bois, sèchent et calcinent en vase clos. Le gaz chlorhydrique qui se dégage est condensé. Le mélange doit être préparé de telle manière que le charbon obtenu contienne au plus 40 pour 100 de magnésie. Ce résidu se prête très bien à l'épuration des eaux et à la décoloration de liqueurs, sirops, etc.

Nous ne parlons de ce procédé que pour être complet, car il est évident que, d'une part, l'acide chlorhydrique produit doit être chargé d'empyreumes, et secondement qu'il doit coûter fort cher en raison des masses de matériaux peu conducteurs, de l'usure rapide des appareils, etc.

3e *catégorie.* — Elle est représentée par les brevets de :

Solvay, 1877 à 1888.
Ramdohr, 1879, 19 août et 9 octobre.
Weldon, 1881,
Ramdohr, Blumenthal et Cie, 1881.
Ad. Vogt, 1885.
Salzbergwerk Neusstassfurt, 1885.
— (addition), 1888.

Ici, le chlorure de magnésium est chauffé directement par les gaz du foyer ou les gaz de générateurs. Ceux-ci apportent d'ailleurs la vapeur d'eau surchauffée nécessaire à la réaction.

La grosse difficulté réside dans la condensation du gaz chlorhydrique extrêmement dilué par les produits de combustion.

Dans certains procédés, l'acide produit est très impur. Il faut conduire le feu avec des soins soutenus pour que l'oxygène ne se trouve jamais en excès dans l'appareil, ce qui donne lieu à la formation de chlore. Ce sont là les points délicats du système; mais, comme la condition principale de réussite de la fabrication de l'acide chlorhydrique au chlorure de magnésium est la réduction au minimum de la quantité de combustible, il n'est pas douteux que c'est dans cette catégorie de procédés qu'on trouvera une solution industrielle du problème.

Nous allons rapidement passer en revue les brevets énumérés ci-dessus :

Brevet E. Solvay, du 10 juillet 1877, D. R. P. n° 1185. — Méthode pour fabriquer le chlore et l'acide chlorhydrique au moyen des chlorures de calcium et de magnésium et utilisation des produits accessoires.

1° On mélange $CaCl^2$ ou $MgCl^2$ avec de l'acide silicique, de l'alumine ou avec un silicate d'alumine, c'est-à-dire de l'argile. On sèche le mélange et on le chauffe fortement au sein d'un courant d'air. Il se forme des silicates et des aluminates de calcium ou de magnésium.

2° $MgCl^2$ seul ou mélangé de $CaCl^2$, avec acide silicique, alumine ou argile. Le mélange est soumis à haute température à l'action de la vapeur d'eau surchauffée.

Les produits de combustion d'un fourneau sont directement envoyés sur la masse ou au travers, à la condition d'être assez chargés de vapeur d'eau.

3° Utilisation ou régénération des substances employées que l'on traite par :

a) Le chlore, pour préparer des chlorures décolorants.
b) L'acide chlorydrique, pour fabriquer le chlore.
c) Le chlorure d'ammonium, pour avoir l'ammoniaque et un chlorure.

Ces réactions forment le thème de tous les brevets successifs de Solvay, dont la plupart sont consacrés à la description des appareils applicables à ce procédé. C'est surtout en vue de l'utilisation du chlorure de calcium que ces tentatives ont été faites.

Dans un dernier brevet, D. R. P. n° 44,895 du 6 décembre 1887, Solvay remplace le chlorure de calcium par la carnallite, le kainite, chlorures magnésiens doubles; il les dessèche, avant ou après le mélange avec de la silice, de l'argile, à une température de 100-200°, sous pression réduite. La substance sèche est humectée légèrement, formée en briquettes, chauffée et soumise à l'action d'un courant d'air ou de vapeur surchauffée, suivant qu'il s'agit d'obtenir du chlore ou de l'acide chlorhydrique.

Tous ces brevets, en tant qu'ils intéressent le chlorure de magnésium ou ses dérivés (carnallite, kainite), n'ont donné aucun résultat pratique. Ils laissent subsister tous les inconvénients propres aux procédés de la 3e catégorie et souvent en introduisent de nouveaux : tels, par exemple, la façon de briquettes, le surplus de charbon nécessaire pour chauffer les produits mélangés avec le chlorure d'aluminium, l'impossibilité pratique de régénérer les matières premières ou d'obtenir une magnésie utilisable.

Brevet Ramdohr frères. — On forme des briquettes avec un mélange de chlorure de magnésium, d'argile et d'oxyde de fer, et l'on calcine à flamme oxydante avec ou sans vapeur d'eau. Les auteurs de ce brevet ont visé surtout à obtenir une composition de briquettes magnésiennes utilisables comme matériaux réfractaires. La production du chlore et de l'acide chlorhydrique n'est qu'accessoire. Les mêmes objections que nous avons présentées à l'occasion du précédent brevet sont applicables à celui-ci : le procédé n'a aucune valeur au point de vue de la fabrication économique de l'acide chlorhydrique.

L'autre brevet *Ramdohr*, en date du 9 octobre 1879, réserve « la préparation de la magnésie par la calcination du chlorure de magnésium dans une flamme oxydante avec injection de vapeur d'eau ».

On évapore à siccité des lessives de chlorure de magnésium, puis on calcine au rouge avec flamme oxydante et excès d'oxygène dans les gaz de combustion. Procédé sans valeur pour la préparation de l'acide chlorhydrique et qui a surtout en vue l'obtention de magnésie.

Brevet *W. Weldon* 1881.—Ici le but poursuivi est bien uniquement « la préparation d'acide chlorhydrique ou de chlore à l'aide du chlorure de magnésium ».

A la solution concentrée à $MgCl^2 + 6$ Aq, on incorpore de la magnésie. L'oxychlorure devenu solide est brisé en fragments que l'on chauffe dans un courant d'air, s'il s'agit d'obtenir du chlore, dans une atmosphère de vapeur d'eau ou de gaz de combustion non oxydante si l'on a en vue la préparation de l'acide chlorhydrique.

L'appareil consiste en 8 cylindres de fonte garnis intérieurement d'un revêtement résistant aux acides. Les cylindres sont chargés par la partie supérieure, vidés par le bas et leur fonctionnement est systématique, un ou deux d'entre eux étant en charge tandis que les autres sont en vidange et les gaz passant successivement d'un cylindre à l'autre pour s'enrichir en chlore. Des cloisons verticales augmentent d'ailleurs la course du gaz. Les cylindres sont disposés de façon à pouvoir être retirés de la batterie pour les manipulations de chargement de vidange, de remplacement des briquettes de revêtement. Telles sont les bases du procédé *Weldon-Péchiney*.

C'est en effet à ce dernier que l'on doit d'avoir réussi, après plusieurs années d'efforts, à rendre ce procédé pratique. Les difficultés à surmonter n'étaient pas minces; la plus importante consistait à préserver la masse en fonte des appareils contre l'action

corrosive des gaz. C'est ce que Péchiney a réalisé en supprimant le métal dans son four à décomposition.

Brevet *Ramdohr, Blumenthal et Ce*, 1881. — Fabrication d'acide chlorhydrique et de magnésie à l'aide du chlorure de magnésium. Les lessives évaporées à 40-45° Baumé sont traitées par 4 à 10 pour 100 de magnésile ou de magnésie, et le mélange est calciné dans un four à flamme ou à moufle jusqu'à épuisement de l'acide chlorhydrique. Il reste un résidu d'oxychlorure plus ou moins riche en chlore que l'on chauffe à l'eau sous pression. La magésite peut être remplacée par le carbonate d'une autre terre. Ce procédé ressemble beaucoup à celui de Weldon; toutefois les auteurs ne visent pas à une décomposition complète puisqu'ils soumettent le produit de la calcination à une épuration ultérieure.

Brevet *Ad. Vogt*, 1885. — Four destiné à la fabrication de la magnésie et de l'acide chlorhydrique ou du chlore à l'aide du chlorure de magnésium.

Ce four est une combinaison de four à étages avec un tambour tournant. Le tambour est chargé de chlorure de magnésium liquide et chauffé avec les gaz qui s'échappent du four à étages. Le produit desséché, ayant déjà dégagé une partie de son acide chlorhydrique, passe ensuite dans le four, d'étage en étage pour être extrait au bas de l'appareil. Si l'on veut produire du chlore, on envoie de l'air surchauffé dans le tambour et dans le four à calcination.

Cette disposition a tous les inconvénients des procédés de la 3e catégorie, joints à ceux de l'appareil de Heinzerling et Schmidt, sauf toutefois le chauffage par l'extérieur.

Salzbergwerk Neustassfurt, brevet de 1885 et addition de 1888. — Il s'agit de la décomposition continue de $MgCl^2 + 6$ Aq dans un four à flamme spécial dont nous ne décrirons pas les détails de construction.

La lessive concentrée de chlorure de magnésium se dessèche dans la partie horizontale de la sole et le produit passe sur un plan incliné où il subit une première calcination, puis dans une sorte de four à réverbère où il reçoit l'action directe des gaz du foyer.

Les gaz $+ H^2O + HCl$ s'échappent par l'extrémité de l'appareil du côté où pénètre la lessive de chlorure de magnésium, tandis que la magnésie s'extrait de la partie la plus chaude de l'appareil.

La vapeur est fournie par une chaudière, surchauffée si l'on veut, ou simplement par le combustible humide dont on charge le foyer.

Mêmes difficultés générales des procédés de la 3e catégorie. De plus, la magnésie, amassée sous forme de poudre légère dans le four à réverbère, obstrue l'espace nécessaire au passage des produits de la combustion. La marche continue constitue un grand progrès.

Dans le brevet additionnel de 1888, nous voyons les dispositions principales du four modifiées dans ce sens que la partie à sole horizontale et inclinée devient une sorte de moufle et le four à réverbère une véritable cornue où l'oxychlorure est chauffé extérieurement. De la vapeur d'eau est envoyée dans la cornue verticale; traversant la masse fortement chauffée, elle la décompose rapidement et complètement. Les inventeurs remplacent donc le chauffage intérieur par le chauffage extérieur, estimant que les inconvénients qui en résultent sont compensés par la facilité de condensation de l'acide chlorhydrique qui n'est pas dilué par les gaz de combustion.

Ce procédé peut avoir un avenir industriel, si les frais de chauffage ne sont pas exagérés. Il faut considérer que la magnésie qui doit être assez pure a une certaine valeur, et notamment qu'elle se prête sans doute à merveille à la fabrication du chlorate de potasse d'après le procédé de Muspratt et Eschellmann.

Suivent une série de calculs, que nous pensons inutile de reproduire, qui font ressortir le prix de revient de l'acide chlorhydrique à 20° Baumé, obtenu par ce procédé à 19 francs la tonne environ, sans tenir compte de la valeur de la magnésie produite en même temps.

Il reste à mentionner le procédé des « fabriques réunies de Léopoldshall » dont le brevet allemand nº 43500 du 25 juin 1887 se rattache sans doute à notre sujet. Il s'agit d'une machine à former des briquettes creuses à l'aide de ciment ou d'autres substances analogues, c'est-à-dire très vraisemblablement d'oxychlorure de magnésium. Ces fabriques étudient la production d'acide chlorhydrique, dilué de gaz de combustion, que l'on emploie à fabriquer du chlore par le procédé de Weldon (ancien). Nous ne connaissons pas assez les détails de leurs essais pour en parler ici; il est probable que toute cette fabrication se rattache au troisième groupe de procédés et qu'elle présente les inconvénients généraux que nous leur avons reconnus.

Bien que le procédé de Weldon-Péchiney ait été étudié plutôt en vue de la fabrication du chlore que de celle de l'acide chlorhydrique, nous devons relever ici, avant de passer à l'examen des procédés de préparation du chlore, les avantages que paraît présenter l'appareil de Péchiney aussi bien pour obtenir l'acide chlorhydrique. Ce procédé, en raison de l'appareil tout spécial qui le caractérise, ne se rattache nettement à aucune de nos trois catégories. Les détails en sont connus (1); nous y reviendrons d'ailleurs en parlant de la fabrication du chlore. Pour obtenir l'acide chlorhydrique, il suffit de substituer la vapeur d'eau à l'air. Les avantages sont tels que, suivant toutes apparences, ce procédé pourrait, dès à présent, être appliqué à la production de l'acide chlorhydrique. Ils consistent dans :

1º Le bon contact de la vapeur avec l'oxychlorure brisé en fragments.

2º La disparition des inconvénients résultant du chauffage direct (dilution du produit).

3º La facile condensation de l'acide chlorhydrique.

4º La construction du four, dont les matériaux sont en argile, que l'acide chlorhydrique chaud n'attaque pas.

5º La pureté et la concentration de l'acide.

En regard de ces avantages, nous relèverons les défauts :

1º Grosse dépense de combustible.

2º Manutention de grandes masses de matières.

3º Prix élevé de l'appareil.

Mais ces défauts sont inhérents à tous les procédés au chlorure de magnésium.

CHLORE.

Cette fabrication fait l'objet des brevets suivants :

Tilghman, 1847.

Dr Clemm, 1884.

Solvay (plusieurs brevets de 1871 à 1888).

Ramdohr, brevets de 1879.

Weldon, 1881.

Ramdohr, Blumenthal et Cᵉ, 1881.

Weldon-Péchiney, 1884-1887.

Ad. Vogt, 1885.

Konther, 1887.

Heinzerling et Schmid, 1887.

Schlœsing, 1887.

Les conditions générales à remplir sont :

1º D'amener les lessives sous une forme qui permette la pénétration de l'air dans toute la masse pour l'oxydation.

2º De réduire le plus possible la teneur en eau du produit à oxyder afin d'obtenir un minimum de chlore à l'état d'acide chlorhydrique.

3º L'oxychlorure doit être porté vivement à la température de décomposition.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, avril 1888.

1er *point.* — La nécessité évidente de mettre le chlorure de magnésium sous une forme solide, poreuse, qui permette à l'air d'en pénétrer toute la masse a conduit les inventeurs à y mélanger toutes sortes de substances.

On a essayé des supports poreux, briques, pierre ponce, etc. Mais ces substances absorbent trop peu de liqueur magnésienne et de plus elles sont perdues, ainsi que la magnésie produite.

Solvay a employé la silice et des argiles, d'où résultent les mêmes inconvénients.

Le seul agent rationnel est la magnésie elle-même qui forme avec $MgCl^2$ un oxychlorure qui se prête très bien à l'oxydation.

L'auteur, dans ses expériences de laboratoire précitées, a oxydé l'oxychlorure de magésium, résidu de la calcination du chlorure hydraté à 550°. La substance répandue en couche égale sur toute la longueur du tube a dû être chauffée dans un courant d'air pendant 17 jours pour perdre tout son chlore disponible.

Lorsqu'on fait passer l'air *à travers* la masse convenablement fragmentée, on en dégage tout le chlore en 3 heures environ et l'on obtient un gaz riche à 10-15 pour 100 Cl, en moyenne.

L'oxydation par contact superficiel de l'air avec la couche d'oxychlorure, résidu de la calcination, n'est donc pas praticable industriellement. On pourrait imaginer des agitateurs qui renouvellent les surfaces, mais outre les frais d'une pareille manipulation, aucun appareil en métal ne saurait résister à l'atmosphère de chlore chauffé qui existe dans la chambre de décomposition.

Ces critiques s'appliquent aux procédés brevetés par ***Ramdhor, Ramdhor et Blumenthal, Heinzerling et Schmid.***

2e *point.* — Les procédés qui ont apporté le plus d'attention à réaliser cette condition sont ceux de *Weldon-Péchiney* et de *Schlœsing*. Nous y reviendrons plus loin. Les autres inventeurs se contentent d'évaporer $MgCl^2 + Aq$ à sec pour oxyder l'oxychlorure formé. Ceci a le très grave inconvénient de fournir un oxychlorure pulvérulent, peu maniable et dont l'oxydation ne peut être régulière.

3e *point.* — Il n'est pas impossible de chauffer extérieurement la masse d'oxychlorure de magnésium; mais, en raison de la mauvaise conductibilité de cette substance, on n'y arrive qu'avec beaucoup de combustible et de temps.

Dans son brevet n° 34404, Solvay décrit un appareil formé d'une cornue verticale en terre, chauffé par l'extérieur, que l'on remplit par le haut et que l'on décharge par la partie inférieure. La cornue reçoit un courant d'air surchauffé. Cet appareil est, dit-on, employé à la décomposition du chlorure de calcium. J'ignore quelle est sa consommation en combustible.

Cette réaction, nous le savons, ne peut être effectuée dans des appareils en fer qui se trouvent vite corrodés et mis hors d'usage.

Si l'on cherche à doubler de tels appareils avec des enduits inattaquables à l'acide chlorhydrique ou au chlore, on se heurte à la différence des dilatatations du métal et des argiles qui rend l'enduit d'autant plus défectueux que les pièces sont plus grandes. De plus, la mauvaise conductibilité de ces enduits élève la dépense de combustible. Durant l'oxydation, l'oxychlorure se résout en magnésie pulvérulente, légère (sauf cependant avec les briquettes de Schlœsing). Pour tous ces motifs et pour économiser le combustible, il importe de chauffer et d'oxyder vivement et, si possible, simultanément.

C'est ce que réalise *Péchiney* avec son four à décomposition.

Schlœsing propose une autre solution : il ne chauffe pas d'un coup toute la masse ou une partie, 1/4, 1/6, etc., suivant le nombre de cellules de l'appareil, mais il opère d'une façon continue, l'oxychlorure passant successivement dans toutes les parties de l'appareil. Le chauffage et l'oxydation sont obtenus au moyen d'air surchauffé. Il va sans dire qu'il est indispensable que l'air, chauffé à 800-1000° environ, arrive dans l'appareil avec une température d'au moins 760° théoriquement nécessaire. Les parois de

l'appareil doivent être, au préalable, portées à la même température qu'il importe de maintenir durant toute l'opération.

Ces conditions ont été très heureusement remplies dans l'appareil de *Schlœsing*.

De tous les brevets que nous avons mentionnés, seuls ceux de *Schlœsing* et de *Weldon-Péchiney* méritent un examen de détail.

Nous ne dirons que quelques mots du brevet de *Konther*. On se rappelle que cet auteur mélange $MgCl^2 + 6 Aq$ avec $CaCl^2 + Aq$ et chauffe. Il se forme HCl et la magnésie reste, formant un oxychlorure mixte avec le chlorure de calcium.

On peut lessiver le résidu pour isoler la magnésie d'avec le chlorure de calcium qui rentre dans la fabrication.

Si l'on ajoute du bioxyde de manganèse à $MgCl^2$ ou à l'oxychlorure et que l'on chauffe, il se dégage du chlore.

Le résidu de la fabrication est traité par l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour neutraliser la magnésie et chauffé à nouveau. Ou bien on sépare par lixiviation le chlorure de calcium d'avec les oxydes de manganèse et de magnésium, on traite par le gaz carbonique et on sépare ainsi, sous forme de bicarbonate, la magnésie d'avec les oxydes de manganèse qui servent à une nouvelle opération.

La seule nouveauté de ce procédé consiste dans l'adjonction du chlorure de calcium au mélange d'oxyde de manganèse et de chlorure de magnésium employé antérieurement par Tilghmann et par Clemm. Ces procédés n'ont plus aujourd'hui qu'un intérêt historique. Comme nous ne voyons pas en quoi l'addition de chlorure de calcium peut les améliorer, nous ne nous arrêterons pas à discuter le brevet de Konther appelé au même sort que ceux de ses devanciers.

LE PROCÉDÉ DE SCHLOESING.

Le brevet anglais décrit ce procédé de la manière suivante :

a) *Préparation du chlorure de magnésium anhydre.*

1re *phase :* on chauffe la solution de chlorure de magnésium à 165 centigrades.

2e *phase :* l'évaporation est continuée dans la sole d'un four tournant avec chauffage par le haut pour éviter le boursouflement de la masse. On ringarde souvent jusqu'à ce que le produit soit sec : il se prend en grains contenant en moyenne 30 pour 100 d'eau.

Durant ce temps, 3 à 5 pour 100 du chlore se dégage sous forme de HCl que l'on recueille dans une bouillie de magnésie et qui retourne, à l'état de chlorure, dans les marmites d'évaporation.

3e *phase :* le produit est porté dans des cornues chauffées *extérieurement*. Il se dégage H^2O et HCl que l'on condense. Lorsque la masse est portée au rouge, l'opération est achevée; le résidu est un oxychlorure à 40-50 pour 100 de chlore sous une forme convenable pour l'oxydation.

Mais on peut obtenir un produit plus riche ; il suffit pour cela de maintenir dans les cornues, durant la dessiccation, une atmosphère chargée de gaz chlorhydrique. A cet effet, les premières portions d'acide chlorhydrique sont condensées à part avec la plus grande partie de l'eau ; dans la suite, le gaz chlorhydrique ne trouve plus assez de vapeur d'eau pour le condenser, il reste à l'état gazeux. Ce gaz est aussitôt aspiré hors du condensateur et refoulé, par une pompe spéciale, dans la partie inférieure des cornues. Le chlorure de magnésium achève de se dessécher dans une atmosphère de gaz chlorhydrique, de telle sorte qu'on obtient un chlorure de magnésium anhydre contenant de 60 à 80 pour 100 de $MgCl^2$ effectif.

On voit combien il importe à la bonne réussite de cette opération que le chlorure affecte la forme grumeleuse; s'il était fondu ou pulvérulent, la circulation du gaz chlorhydrique serait impossible ou le contact limité à certaines parties de la charge.

4e *phase :* L'oxychlorure, à l'oxydation, se résout en poussière qui empêche la circulation de l'air, surtout si l'on agite le produit. Pour empêcher cela, on ajoute à 70-80 parties d'oxychlorure, 20 à 30 parties de magnésie et on forme ce mélange en briquettes qui conservent leur forme après l'oxydation.

b) *Oxydation.*

5e *phase :* L'appareil à oxydation se compose de trois cylindres concentriques en terre, l'espace annulaire entre le 1er et le 2e, et le 2e et le 3e cylindre étant rempli de fragments d'argile. Les anneaux sont maintenus par des parois verticales. L'espace intérieur forme la chambre d'oxydation, les anneaux extérieurs faisant office d'accumulateurs de chaleur comme les chambres des régénérateurs Siemens. On les chauffe soit par un retour de flamme ou par des gaz surchauffés.

Les briquettes sont chargées par le haut du cylindre intérieur et ressortent par le bas, tandis que l'air chaud circule en sens inverse après avoir parcouru les deux chambres de chauffe extérieures.

CRITIQUE.

Le 1er *temps* est bien connu.

2e *temps.* — Pour obtenir un oxychlorure ne contenant plus que 30 pour 100 d'eau avec une perte de 3 à 5 pour 100 de chlore à l'état de gaz chlorhydrique, il ne faut pas que la température dépasse 200°. Le chauffage direct par les gaz chauds du foyer ne permet guère de réaliser cette condition. On sera sans doute forcé de recourir à une source de chaleur plus facile à régler pour éviter les surchauffes et, par suite, une perte plus importante d'acide chlorhydrique.

3e *temps.* — En chauffant le chlorure de magnésium au rouge, il reste, d'après Schlœsing, un oxychlorure à 40-50 pour 100. On a vu que nos essais nous ont donné comme résidu du chauffage à 550° un oxychlorure à 49-51 pour 100 Cl, soit 66 à 69 pour 100 $MgCl^2$ (en tenant compte de KCl, NaCl et autres impuretés du chlorure de magésium qui a servi aux expériences).

Mais nous avons à voir ce que sera le résidu chauffé partiellement dans une atmosphère de gaz chlorhydrique, comme le fait Schlœsing.

Aussi longtemps que, dans les produits volatils, l'eau se trouve en excès par rapport à HCl, on ne peut établir la circulation. Les vapeurs sont condensées.

D'après Schlœsing, le produit chargé dans les cornues se compose de $MgCl^2 + 6$ Aq moins 30 pour 100 d'eau et 5 pour 100 Cl, soit :

$MgCl^2$	90.25	ou, pour 100 parties	68.48
MgO	2.00	—	1.52
H^2O	39.55	—	30.00
	131.80		100.00

Des 6 aq = 108 grammes H^2O, il reste encore 39 grammes H^2O par molécule de $MgCl^2$.

Nos expériences nous apprennent qu'en chauffant ce produit à 350°, sans courant d'azote, il part :

31 pour 100 du chlore total sous forme de HCl.

95 pour 100 de l'eau contenue.

La quantité d'eau est suffisante pour condenser tout l'acide chlorhydrique.

Au delà de 350°, il part :

10 gr. 65 de chlore à l'état de HCl pour :

2 gr. 7 d'eau.

Ces 2 gr. 7 de H^2O peuvent condenser 1 gr. 973 de gaz chlorhydrique. Il reste un excédant de 8 gr. 677 de HCl gazeux disponible qui peut être renvoyé dans la cornue.

On calcule que la composition du chlore dans ces conditions sera approximativement :

MgO	19.18 pour 100
$MgCl^2$	80.82 —

Schlœsing dit obtenir un chlorure à :

MgO	20.00 pour 100
$MgCl^2$	80.00 —

Cette concordance entre le calcul basé sur le résultat de mes expériences de laboratoire, avec le résultat pratique annoncé par Schlœsing, montre qu'il est possible d'obtenir un oxychlorure à peu près anhydre et riche à 80 pour 100 de chlorure de magnésium.

Mais si l'on considère qu'il faut, pour cela, recueillir 37 pour 100 du chlore à l'état d'acide chlorhydrique anhydre et, secondement, que l'augmentation de chlore dans le produit final ne correspond qu'à 20 pour 100 de Mg Cl^2, au plus, on conviendra que le bénéfice de cette manière de faire est absolument illusoire, en regard des frais élevés d'une pareille opération. Il faut tenir compte de ce que le gaz chlorhydrique, refroidi au moment de la condensation, se trouve réchauffé lors de son retour dans les cornues, et qu'il résulte de là une dépense de combustible qui couvrira, et au delà, le bénéfice de la teneur plus élevée du produit en chlore disponible.

Pratiquement, on se heurtera à des difficultés inextricables dans la construction de la pompe qui doit conduire le gaz chlorhydrique aux cornues. On ne peut prétendre, en effet, faire entrer dans la construction de cette machine et dans les matériaux de la tuyauterie le fer et la fonte, qui seraient rapidement corrodés et mis hors d'usage par l'acide chlorhydrique.

Que ce dernier soit produit d'ailleurs par une autre source que le chlorure de magnésium, les inconvénients n'en subsistent pas moins.

4e et 5e *temps.* — Comme nous l'avons dit, l'appareil d'oxydation de Schlœsing remplit, d'une manière satisfaisante, les conditions théoriquement nécessaires que l'on doit exiger d'un appareil de ce genre. Si les briquettes ne se résolvent pas en poudre, nous ne prévoyons pas qu'une disposition plus favorable puisse être adoptée par la suite. Toutefois il convient de réserver notre appréciation définitive jusqu'au moment où l'appareil de Schlœsing aura vu le feu (et ici le mot s'applique rigoureusement) de la pratique.

En résumé, nous voyons dans le procédé de Schlœsing une très heureuse solution, au point de vue de la bonne utilisation de la chaleur, dans la phase d'oxydation proprement dite. Mais nous croyons qu'il comporte une opération, sinon onéreuse au moins inutile, dans le procédé d'enrichissement en chlorure de magnésium du produit anhydre.

LE PROCÉDÉ DE WELDON-PÉCHINEY.

Les premiers principes de ce procédé ont été brevetés par *Weldon* en 1881. Mais c'est à *Péchiney* et à son ingénieur *Boulouvard* que l'on doit la mise en pratique de cette industrie à laquelle se raportent les brevets suivants :

D. R. P. n° 30841 du 1er juillet 1884. Four servant à chauffer des matériaux solides saus contact avec les gaz du foyer.

D. R. P. n° 31671 du 8 août 1884. Procédé pour sécher l'oxychlorure de magnésium.

D. R. P. n° 34397 du 31 mai 1885. Condensateur pour l'acide chlorhydrique.

D. R. P. n° 35227 du 20 août 1885. Perfectionnement au four par l'introduction du générateur de gaz et du brûleur mobiles.

Brevet anglais n° 14653 du 27 octobre 1887. Appareil pour mélanger l'oxyde avec le chlorure de magnésium.

Brevet anglais n° 14654, même date. Appareil pour dessécher l'oxychlorure.

Le procédé a été décrit en détail dans le *Journal of the soc. of chem. industry*, 1887, p. 775 (1) tel qu'il est appliqué à Salindres pour une production quotidienne de 1 tonne de chlore.

L'année 1889 doit voir en activité, dans la même usine, les appareils nécessaires à produire chaque jour 6 tonnes de chlore. On peut donc considérer ce procédé comme ayant fait ses preuves industrielles. Tous ceux qui connaissent les difficultés de la production de chlore au moyen du chlorure de magnésium se rendent compte des obstacles qu'il a fallu surmonter rendront un hommage mérité à *Péchiney* et *Boulouvard*. Leur énergie et leur persévérance ont réussi à rendre pratique cette méthode dont l'idée est dans le domaine public, mais dont les applications n'ont pas dépassé jusqu'ici la période des essais de laboratoire ou des déconvenues dans les tentatives d'applications industrielles.

Dans le cas où les calculs de revient publiés par Péchiney se vérifieraient en marche de fabrication réglée, il est indubitable que l'application générale de ce procédé n'est plus qu'une question de peu de temps.

Le procédé comporte :

1° Dissolution de la magnésie dans l'acide chlorhydrique.

2° Préparation de l'oxychlorure.

3° Division et tamisage de l'oxychlorure.

4° Dessiccation et

5° Décomposition.

Nous passons sous silence les détails du procédé qui ont été publiés dans ce journal. Il nous suffira d'en rappeler les grands traits :

1° On dissout la magnésie dans l'acide chlorhydrique, on neutralise et on laisse déposer.

2° On évapore à composition $MgCl^2 + 6$ Aq, puis on incorpore à la liqueur MgO. La masse s'échauffe et se concrète en fragments de toutes grosseurs avec très peu de poudre, de la composition :

Eau	41.16	
$MgCl^2$	35.00	= 26.16 Cl.
MgO	19.84	
Impuretés	4.00	
	100.00	

3° On concasse le tout en fragments de la grosseur moyenne d'une noix et l'on crible pour séparer la poussière qui forme environ 20 pour 100 de la masse et qu'on reprend dans le temps 1 ou 2 d'un cycle ultérieur.

4° Il faut priver l'oxyclorure de son excès d'eau parce que, d'une part, on réduit ainsi la proportion de l'acide chlorhydrique formé en même temps que le chlore et, secondement, on abaisse moins la température du fourneau.

Pour cela, on étend l'oxychlorure en couche mince sur des wagonnets qui circulent dans un espace clos en sens inverse de gaz fortement chauffés. 60 à 65 pour 100 de l'eau se dégagent en même temps que 5 à 8 pour 100 de chlore à l'état d'acide chlorhydrique. Le produit séché contient :

Eau	5.47 pour 100
$MgCl^2$	21.62
MgO	43.55
Impuretés	28.36
	100.00

5° L'oxychlorure sec est envoyé dans le four à décomposition formé de chambres hautes de 3 mètres, longues de 1 mètre et larges de $0^m,08$ seulement, à parois très

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1888, avril.

épaisses. Au moyen du fourneau mobile, ces chambres sont échauffées jusqu'à 1000°, puis, après éloignement du foyer, elles reçoivent l'oxychlorure. Le chauffage et le traitement de l'oxychlorure alternent ainsi de 6 en 6 heures. Les détails de l'appareil ont été étudiés avec le plus grand soin et conduisent à la plus grande économie possible de combustible.

L'aspiration des gaz est produite au moyen d'une pompe spéciale. Le mélange de Cl, HCl et H^2O traverse un condensateur, puis une série de bonbonnes en terre et finalement un four ordinaire à condensation d'acide.

L'acide du condensateur marque en moyenne 12° Baumé. Mais il serait facile d'obtenir une partie d'acide plus concentré.

De 100 parties de chlore disponible dans l'oxychlorure, on obtient :

Chlore dans le résidu	15	pour 100
Chlore libre	45	—
Chlore à l'état d'acide chlorhydrique	40	—
	100	—

Et si l'on calcule à partir du chlorure de magnésium, on a :

Cl dégagé durant la dessiccation	6.60	pour 100
Cl dans le résidu	14.00	—
Cl libre	42.25	—
Cl à l'état de HCl	37.15	—
	100.00	—

Enfin en admettant une perte mécanique de 5 pour 100 et en tenant compte du chlore du résidu qui retourne dans la fabrication, on voit qu'en fabrication courante 100 parties de chlore du chlorure de magnésium ou de l'acide chlorhydrique mis en œuvre se répartissent ainsi :

Perte mécanique	5.06	11.27	pour 100
Perte à la dessiccation	6.27		
Chlore du résidu retournant dans la fabrication	13.3	48.59	pour 100
Acide chlorhydrique condensé	35.29		
Chlore à l'état libre		40.14	
		100.00	

Pour dégager 40.14 de chlore, il faut consommer 100 — 48.59 = 51.41 de chlore combiné; on obtient donc, à l'état libre, 78 pour 100 du chlore mis en œuvre.

Les améliorations dont ce procédé est susceptible consistent :

1° Dans la diminution des pertes :

2° Dans l'augmentation relative de la proportion de chlore libre par rapport à l'acide chlorhydrique.

3° Dans la diminution de la proportion du chlore dans le résidu.

Le résidu de la calcination est passé au crible; il se scinde en une poussière à 4 pour 100 de chlore et en gros fragments à 40 pour 100 Cl. Ces derniers sont joints directement à la charge d'une oxydation suivante.

D'après les données de Péchiney, 1 tonne de chlore revient, avec l'appareil d'essai qui produit journellement 740 kilogrammes de chlore, à 209 fr. 20; ce prix se réduira lorsque la fabrication quotidienne sera portée à 6 tonnes, à 118 francs environ par tonne.

Actuellement la consommation de charbon est de 6 tonnes pour 1 tonne de chlore, mais Péchiney pense pouvoir la réduire à 4 tonnes.

D'après les calculs de l'auteur, 6 tonnes de charbon représentent 14 fois la quantité théoriquement nécessaire de combustible.

Avec la réduction à 4 tonnes, on brûlerait encore 9 fois la quantité de charbon théorique (1).

Critique.

Le procédé Weldon-Péchiney est jusqu'ici le seul qui ait permis de fabriquer industriellement le chlore au moyen du chlorure de magnésium, et cette réussite est due au concours de bonnes bases théoriques avec d'heureuses dispositions de mise en œuvre.

Les principaux frais sont ceux du combustible; mais nous avons vu que c'est là un facteur avec lequel ont à compter tous les procédés au chlorure de magnésium.

L'addition de magnésie fait passer les lessives de chlorure sous une forme convenable pour l'oxydation et n'apporte aucune impureté à la magnésie produite.

Le procédé réduit autant que possible la quantité d'eau contenue dans l'oxychlorure au moment de l'oxydation.

Le chauffage et l'oxydation de l'oxychlorure se font simultanément au moyen de la chaleur emmagasinée au préalable dans les parois des chambres d'oxydation.

Tout a été combiné d'ailleurs pour obtenir la meilleure utilisation de la chaleur.

On peut donc considérer le procédé Péchiney comme une solution pratiquement très satisfaisante; mais il ne faudrait pas se dissimuler qu'il comporte bien des améliorations possibles dans presque chacune de ses parties :

Péchiney pense réaliser les trois sortes d'améliorations que nous avons indiquées plus haut en chauffant le fourneau de décomposition à une température supérieure à 1000°. Il en résulterait que :

1° On pourrait dessécher moins l'oxychlorure et diminuer ainsi la perte d'acide chlorhydrique qui se dégage durant cette opération. La température du fourneau ne se trouverait pas abaissée d'une manière nuisible par l'évaporation de cet excès d'eau.

2° La décomposition serait meilleure en ce sens que le rapport du chlore à l'acide chlorhydrique serait augmenté.

3° La réaction marcherait plus vite sans que les frais de main-d'œuvre et de combustible s'élèvent en proportion. De là, diminution des dépenses totales.

Ces éventualités se réaliseront sans doute jusqu'à un certain point; mais il y aura à tenir compte des circonstances suivantes :

1° Le dégagement d'acide chlorhydrique ne pourra être absolument supprimé à la dessiccation, et les dispositifs pour la condensation de cet acide devront subsister quand même.

2° Si l'on chauffe le four à plus haute température, les dégradations seront plus importantes et plus fréquentes. L'expérience seule peut décider si les frais des réparations se compenseront par l'augmentation de rendement.

3° Il y aurait peut-être intérêt à injecter dans l'appareil de l'air surchauffé, autant pour activer la réaction que pour retarder le refroidissement de l'appareil et gagner encore du temps lors de la période de réchauffement.

4° On pourrait aussi absorber le gaz chlorhydrique du mélange gazeux au moyen de la magnésie (brevet Mond et Eschellmann du 13 janvier 1888) et reprendre le chlorure de magnésium ainsi obtenu.

5° Il n'est pas prouvé que l'oxydation soit meilleure avec l'appareil Péchiney qu'avec l'appareil de Schlœsing. Il y a là une étude de comparaison à faire avant que l'industrie de Stassfurt se décide pour l'un ou l'autre appareil.

6° La teneur des gaz est 6 ou 8 volumes de chlore, suffisante pour la fabrication du chlorure de chaux. C'est ce que l'on sait depuis longtemps par l'exemple du procédé de *Deacon.*

---

(1) Nous ne reproduisons pas ces calculs de calories, dont le caractère précaire ressort à l'évidence de ces chiffres :

Théorie	1
Pratique	9 à 14

7° Péchiney compte les frais d'installation de son procédé au double environ de ce que coûte l'installation de l'ancien Weldon. L'expérience n'est pas assez longue pour qu'on puisse fixer dès maintenant la part des réparations et réfections dans le prix de revient du chlorure de chaux.

Quoi qu'il en soit, le procédé Weldon-Péchiney, ayant seul jusqu'ici fonctionné industriellement, est, à ce titre, celui qui mérite le plus d'attention de la part des industriels de Stassfurt. Tel qu'il est actuellement, il suffirait, croyons-nous, pour donner à cette ville le monopole de la fabrication des produits chlorés du monde entier. Avec les prix élevés auxquels le syndicat des fabricants de chlore maintient aujourd'hui le chlorure de chaux et le chlorate de potasse, les bénéfices immédiats à réaliser sont considérables. Et il n'est pas douteux que, lorsque ces prix viendront à s'abaisser, le procédé Weldon-Péchiney permette de lutter avec avantage, surtout si l'on considère que les améliorations que la pratique y apportera dans l'avenir, réduiront sans doute le prix de revient du chlore qui, à Stassfurt, dès aujourd'hui, ne dépasserait pas 125 francs la tonne.

SUR LA VRAIE FORMULE DES PERMANGANATES

Par Ch. Bradbury (Virginie).

(*Chemical News*, 8 mars 1889.)

La matière obtenue en faisant fondre un alcali et du peroxyde de manganèse, matière étudiée par Scheele vers 1740 et nommée par lui « caméléon minéral » avait été découverte par Glauber, près de cent années auparavant. Jusqu'à la première partie du siècle actuel, cependant, on n'a appris que peu de chose relativement à sa constitution. En 1817, Chevillot et Edwards ont examiné le sujet avec de très grands soins et conclurent à l'existence d'un acide particulier du manganèse dans le caméléon minéral, mais sans pouvoir assigner à cet acide supposé aucune formule, ni reconnaître le fait (établi plus tard par Forchammer), qu'ils avaient eu affaire à deux acides du manganèse au lieu d'un. Les premières analyses sérieuses de ces acides furent faites en 1832, par Mitscherlich, qui crut pouvoir assigner aux deux acides les formules respectives qui (traduites de l'ancienne chimie en chimie moderne), ont été presque constamment acceptées jusqu'en ces tout derniers temps. Toutefois ses conclusions n'ont pas été à l'abri de la critique. En 1848, Schönbein s'efforça de montrer que les permanganates sont réellement des composés de bioxyde de manganèse avec un tétroxyde du métal (1). En 1859, Phipson nia l'existence de l'acide permanganique, et admit seulement celle de l'acide manganique (2).

La littérature chimique de 1832 à 1835 contient plusieurs discussions sur les permanganates; on a de nouveau étudié ces sels de 1851 à 1856; et depuis 1859 lorsqu'on a reconnu leur utilité comme désinfectants, ils ont continué d'attirer l'attention et de servir à des applications diverses.

Depuis la création d'un nouveau système de nomenclature chimique et jusque tout récemment l'acide permanganique a été presque universellement regardé comme dibasique, de sorte que les permanganates ont été représentés par $R^2Mn^2O^8$ ou $R^1(MnO^4)^2$. Quelques-uns des traités les plus nouveaux, ont cependant, mis à la place de cette expression, celle qui répond juste à la moitié de ce poids moléculaire, c'est-à-dire $R'MnO^4$ ou $R(MnO^4)^2$, sans donner aucune raison de cette manière d'agir.

Il fallait déterminer, si c'était possible, si ce changement était justifié par les faits dans la circonstance, et c'est dans ce but que la présente étude a été entreprise.

---

(1) L. Gmelin, *Handbook of Chemistry*, tr. par Watt, t. 4, p. 213.
(2) *Comptes rendus*, t. 50, 694.

L'acide permanganique est-il dibasique?

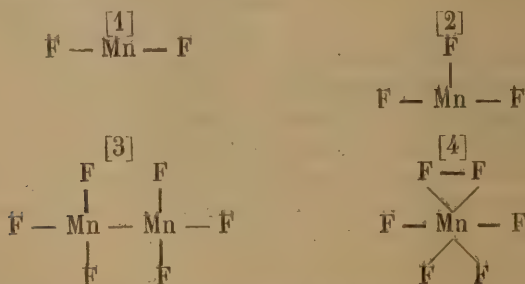
Pour chercher la réponse correcte à cette question, il semble au mieux d'examiner d'abord les faits qui paraissent favorables à l'affirmative.

Prenons, pour base de cette discussion, le permanganate de potasse comme type de la classe entière. D'après cela, nous pouvons en ce qui concerne la manière d'écrire la formule, remarquer d'abord que, suivant l'ancien système des poids atomiques, aucune formule plus simple que celle dont nous donnons actuellement les termes $R^2Mn^2O^8$ n'était possible, car K^2O était KO, et le permanganate de potasse $KO.Mn^2O^7$ (1) ou suivant Berzelius KO,MnO^7. Mais depuis que l'adoption du nouveau système a conduit au dédoublement des formules de beaucoup de composés, en général, celle entre autres de l'acide nitrique qui était auparavant dans une condition exactement semblable, ce fait pris seul n'avait pas de plus grand poids que celui qu'on attache à la simple priorité de la formule dibasique, laquelle est à peine digne de mention.

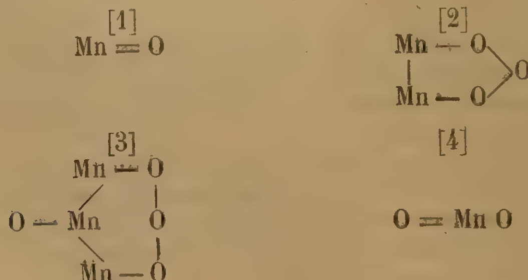
En second lieu, toutefois, on trouve ce qui peut sembler véritablement une très bonne raison de retenir la formule $K^2Mn^2O^8$, savoir que le manganèse se présente de lui-même en beaucoup de cas, indubitablement comme élément artiade (2), et par conséquent écrire le permanganate de potassium MnO^4, c'est violer la loi des sept nombres de Gerhardt. Sans donner à cette loi plus de créance qu'elle n'en mérite, le fait qu'elle existe dans la plupart des cas est difficile à nier. Tant qu'on ne présentera pas de bonnes raisons contre elle, elle doit être admise dans l'exemple qui nous occupe.

Plusieurs exemples de l'heptavalence du manganèse peuvent servir à donner du poids aux preuves favorables à la formule $K^2Mn^2O^8$.

Les chlorures manganeux et manganiques présentent tous deux cette heptavalence et il en est de même du fluorure.



Les oxydes les mieux connus sont MnO, Mn^2O^3, Mn^3O^4 et MnO^2; ils peuvent être écrits respectivement :



D'après la loi de variations de quantivalences, toujours si elles sont complètes, par

(1) Voir comme exemple l'analyse faite par Machuca, *Comptes rendus*, t. 51, p. 140.

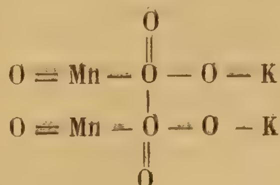
(2) A l'égard du sujet complet de quantivalence, je me suis appliqué à suivre les idées qui semblen prévaloir aujourd'hui, et dont on trouve les exemples dans l'article d'Odling, *Métaux, leurs poids atomique et leur classification*, dans le Dictionnaire de Watts.

paires d'équivalents, une preuve telle que la précédente semblerait prouver d'une manière décisive que le manganèse est artiade dans la totalité de ses composés.

Il est évident que le maintien de la formule moléculaire $K^2Mn^2O^8$ satisfait non seulement la loi de Gerhardt, mais en outre conduit assez facilement à écrire des formules d'une correction probable. Par exemple, en supposant le manganèse tétravalent :



ou, comme c'est plus l'habitude, en le faisant hexavalent :



Autant que j'ai pu le découvrir, les faits bien établis (1), spécialement l'heptavalence du manganèse admise conformément à la loi de Gerhard, et l'impossibilité en vue de cette heptavalence d'écrire une formule graphique correspondante à $KMnO^4$, ont déterminé le maintien de la formule moléculaire $K^2Mn^2O^8$, si longtemps après la simplification des autres formules doubles en apparence.

Il est clair qu'avec les nitrates, chlorates, perchlorates, etc., il n'existe, pour conserver la formule double, aucune des raisons qui paraissent rendre cette considération nécessaire à l'égard des permanganates; car l'azote et le chlore de ces sels et les corps simples qui présentent des relations similaires avec d'autres dont les poids moléculaires ont été divisés par deux, depuis l'introduction du nouveau système sont périssades.

Si, par conséquent, la formule dibasique correspond aussi bien avec les faits connus, pourquoi la mettrait-on en question quand il y a si peu de raison de la rejeter?

On peut à cela faire une réponse générale, sans rencontrer de grandes difficultés.

Réduite aux plus simples termes, elle peut être divisée en deux propositions :

La première : il n'y a eu jusqu'à l'époque actuelle, *aucune preuve positive* de bibasicité dans la formule de l'acide ou de ses sels doubles.

La seconde : les considérations théoriques, dont le développement est récent, du moins en partie, qui permettent et même exigent réellement l'emploi de la formule monobasique.

En d'autres termes, l'une au moins des deux lois qui indiquent si positivement la correction de l'ancienne formule devrait, à la lumière des recherches les plus récentes, être acceptée sans en modifier seulement le sens.

Eu égard à la première proposition, il est clair qu'elle ne saurait être rigoureusement vraie d'un acide réellement dibasique, comme on sait bien que l'est l'acide permanganique; que cette question particulière ait été, par une coïncidence accidentelle, entièrement méconnue dans toutes les études expérimentales des permanganates faites dans le passé (2), c'est absolument improbable. En fait, il y a un permanganate acide, celui de baryum, dont il est parlé dans un des traités les plus anciens (*Gmelin's Handbook*, IV, 210); mais, comme il est facile de le prouver, ce fait augmente justement l'improbabilité dont il est question. Si même on pouvait prouver l'existence de ce permanganate acide, une discussion plus approfondie de la basicité de l'acide serait déraisonnable; mais ce

---

(1) Dictionnaire de Watts, premier supplément, p. 236.

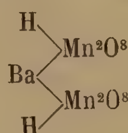
(2) Voir, par exemple, une note de Gorjeu (*Comptes rendus*, 50, p. 610), sur un « manganate et permanganate » ? $Mn^2O^7.\ K^2O.\ 2\,MnO^3K^2O$.

qui le concerne est entièrement indéfini, improbable et contradictoire; des travaux récents n'en font même aucune espèce de mention.

D'après plusieurs observateurs, il paraît que si l'acide permanganique aqueux (obtenu du traitement du permanganate de baryum par l'acide sulfurique) est évaporé à une douce chaleur jusqu'à parfaite concentration, il dépose en refroidissant des « aiguilles carmin foncé qui fournissent 8.411 pour 100 d'eau. » Ceci est certainement singulier, pour le moins, lorsqu'on le compare avec le fait admis qu'une solution de même nature évaporée sur l'huile de vitriol ne dépose pas autre chose que du peroxyde de manganèse hydraté.

Mais, sans nier l'obtention des cristaux dont nous venons de parler, la question de leur production est bien ouverte, car Fromherz les regarde non comme permanganate acide de baryum, mais comme acide permanganique cristallisé. On dit Mitscherlich et Wohler portés à admettre leur composition de permanganate acide de baryum. Pourtant il ne semble pas, dans les mémoires communiqués, qu'on ait fait aucune analyse des cristaux, et il est difficile de voir comment, après l'addition d'une suffisante dose d'acide sulfurique pour précipiter tout le baryum, et la décantation du liquide, il pourrait encore exister assez de baryum dans la solution pour former le constituant essentiel des « aiguilles carmin foncé » ou même de quoique ce soit d'appréciable.

Outre cela, le pourcentage de l'eau, tel qu'on le donne, est à peu près trois fois celui que le permanganate acide de baryum devrait contenir. Car, en admettant que l'acide est dibasique et le permanganate acide de baryum possible, il devrait être :



ou $H^2Ba(Mn^2O^8)^2$ dont le poids moléculaire est 615.

Il devrait fournir seulement une molécule d'eau et $\frac{18}{615} = 0.929$.

Que l'excès d'eau puisse être de l'eau de cristallisation, ce n'est pas admissible, soit que l'on compare la substance avec d'autres sels acides ou avec d'autres permanganates. Aucune allusion n'est faite à l'excès d'eau; aucune explication n'est offerte. Finalement, les essais pour faire admettre ce permanganate acide de baryum n'ont pas eu de succès. Nous y reviendrons un peu plus loin.

L'assertion que la formule dibasique n'a pas été appuyée sur des preuves expérimentales est donc justifiée. Nous allons montrer maintenant que les moyens théoriques de la défendre peuvent être demandés aux faits connus.

Il suffira pour ce but présent de parler d'une constatation qui est la vraie clef de voûte des appuis de la formule double: en particulier celle de la nature artiade du manganèse. La preuve favorable à cette conclusion est trop forte pour la rejeter sans des raisons d'une excessive valeur. D'une manière générale, ce corps simple est indubitablement doué d'un nombre assez grand d'atomicités.

Si, cependant, nous pouvons prouver qu'il y a des exceptions à la règle, et que la constatation dont nous venons de parler, si elle est généralement vraie, ne l'est pas rigoureusement, la *possibilité* d'une formule monobasique pour les permanganates sera démontrée.

En fait, et bien que le manganèse soit le plus fréquemment d'une valence paire (?) il peut exister cependant (à moins de pouvoir modifier la moyenne de « valence », comme plusieurs chimistes l'ont proposé), dans un état définissable uniquement comme celui d'une valence impaire ou périssade.

Il y a des preuves multipliées pour démontrer que la loi de variation de quantivalence, toujours par deux, malgré la foi très générale en son exactitude, n'est réellement

pas toujours vraie. Le fait que le mercure se présente à la fois comme monade et dyade est bien connu; l'azote est de même souvent considéré comme péris-artiade.

Le tungstène n'est pas conforme à la loi; c'est évident par le tableau des chlorures de ce métal :



$$WCl^2 \; WCl^4 \; WCl^5 \; WCl^6.$$

La même chose est vraie pour le vanadium, qui offre la série de chlorures :

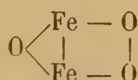


$$VCl^3 \; VCl^3 \; VCl^4 \text{ et les oxydes}$$

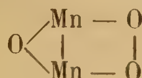


$$V^2O, V^2O^2, V^2O^3, V^2O^4, V^2O^5 \text{ (1).}$$

Suivant Odling (2), le fer, quoique dyade dans l'oxyde ferreux ($Fe = O$), est triade dans l'oxyde ferrique :



et les différences de même ordre existent dans les sels des métaux voisins nickel, cobalt manganèse et cuivre. Ceci donne pour le manganèse la formule graphique :



au lieu de celle donnée plus haut.

Sans accepter même les vues d'Odling au sujet des métaux de la série du fer (en y comprenant le manganèse) comme décisives, on ne peut conserver raisonnablement aucun doute qu'il y ait des exceptions véritables à la loi dont nous nous occupons, et d'un autre côté que la moyenne de « valence » doive être restreinte au point d'éliminer plusieurs des phénomènes ordinairement désignés par ce mot.

Dans l'exemple actuel on ne peut faire une différence quant à l'alternative dont le choix s'impose, il suffit de montrer le manganèse faisant exception à la loi comme tout autre corps élémentaire (3).

Comme preuve à ce sujet il est bon de mentionner le fait que plusieurs autorités éminentes, tel Odling, sont venues à ladite conclusion par l'observation de l'analogie (4) entre les oxydes aluminique et ferrique et (5) entre les acides ferrique et manganique.

En outre, et malgré la déception causée par la supposition de Dumas d'un heptachlorure de manganèse trouvé être un oxychlorure, la formule MnO^2U^2 assignée par H. Rose à ce composé (6), dans laquelle le manganèse est peut être le plus naturellement envisagé comme hexade, a été changée par Roscoë en MnO^3Cl et l'on ne peut trouver une formule structurale correspondante à ces termes sans faire le manganèse heptade ou au moins périssade de même manière.

Ces raisons pour regarder le manganèse comme périsartiad peuvent n'être pas décisives, mais sont dignes d'attention.

D'ailleurs on peut trouver une preuve directe et forte en considérant les *rapports périodiques* de ce corps simple.

Le système périodique des corps simples a été porté à un degré de développement qui le place, au moins pour la généralité de ses faits, dans le domaine de la vérité

---

(1) Roscoe et Schorlemmer, t. 2, 2e partie, p. 293, 283.
(2) Dictionnaire de Watts, premier supplément, p. 246.
(3-4-5-6) Dictionnaire de Watts, premier supplément, p. 246.

reconnue ; et on peut lui faire appel pour décider beaucoup de questions douteuses avec beaucoup de confiance aux réponses qu'il donne. Aujourd'hui le poids atomique du manganèse est bien connu, et, suivant la loi périodique, c'est-à-dire que les propriétés chimiques des corps simples sont une fonction périodique de leurs poids atomiques, le manganèse est compris en vertu de son poids atomique dans le groupe des *éléments heptades* en même temps qu'il conserve ses analogies complètes avec les métaux du fer. Cela se montre aux yeux lorsqu'on les porte sur un schema ou un tableau du système périodique. Ce fait important serait même décisif, à moins de prouver que le manganèse est une exception à la loi périodique. En outre, l'analogie du manganèse avec les halogènes peut être acceptée comme n'ayant rien d'incroyable : car la manière d'agir des corps simples en général, considérée à la lumière de ce système, porte à penser que, sous l'influence des variations de valence, les corps simples qui sont ordinairement loin de se ressembler peuvent offrir des analogies très fortes. Nous pouvons prendre comme exemples de cette variation dans les propriétés du même élément les différences marquées entre les *eux* et les *ique* correspondant au fer, au chrome, au cuivre et aux autres métaux et se montrant de même entre les oxydes basiques et acides, ainsi que la tendance évidente des métaux dans leurs oxydes supérieurs à présenter les fonctions identiques à celles des éléments acidiques.

Une objection sérieuse au verdict du système périodique, c'est qu'il semble ne laisser aucune place aux valences parfaitement bien établies, dyade, tétrade et hexade du manganèse dans un grand nombre de ses composés, mais le déclare simplement heptade comme pour ce cas ; des objections analogues peuvent être faites pour beaucoup de corps simples. On trouve pour tous une réponse, dans la définition de la valence par le professeur Muir (1).

« La valence d'un atome élémentaire est un nombre qui indique le *nombre maximum* des atomes monovalents (c'est-à-dire des atomes de H, F, Cl, Br I ou Tl avec lesquels le corps simple donné se combine pour former une molécule », ou peut-être mieux dans la distinction faite par le professeur Richter (2), entre la valence hydrogène et halogène et la valence oxygène, ou finalement, ce qui revient au même, dans la différence entre la vraie valence et l' « indice d'affinité » (3), déduit des considérations relatives aux oxydes supérieurs.

La première de ces explications est simple et, je crois, applicable dans tous les cas ; mais il me semble juste de reconnaître la valeur des autres avec l'interprétation des indications du système périodique. Quoi qu'il en soit, il est clair que nous pouvons, soit limiter la moyenne de « valence » comme le fait Muir et alors il ne reste aucune place pour une loi quelconque en dehors des valences variables ; ou, d'un autre côté « nous pouvons faire usage de la distinction de Richter ou de Meyer entre la valence « hydrogène » ou « vraie valence » soumise d'ailleurs à la loi de variation par deux, et la « valence oxygène ou halogène » ou « indice d'affinité ».

En tout cas, l'impossibilité de supposer le manganèse capable de présenter un nombre impair d'atomicités ne peut pas être alléguée plus longtemps.

Si, maintenant, nous supposons la valence du manganèse dans les permanganates identique à celle qu'il présente dans son oxyde supérieur Mn^2O^7 (celle-ci étant comme celle des halogènes dans leurs oxydes supérieurs, heptade (4), les objections principales à la formule $RMnO^4$, qu'elle viole la loi des nombres pairs et qu'elle ne correspond à

---

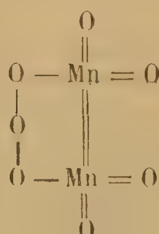
(1) Dissertation présentée à la Faculté de l'Université de Virginie à l'appui du grade de docteur en philosophie ; l'acide permanganique est monobasique et les permanganates sont représentés par la formule générale $\overset{n}{R}(Mn\,O^4)^n$.

(2) *Inorganic Chemistry*, p. 164.

(3) Lothar Meyer, R et S II, t. 2, p. 511.

(4) R et S II, t. 2, p. 512.

aucune formule structurale, disparaissent d'un seul coup, en représentant l'heptoxyde de manganèse comme :

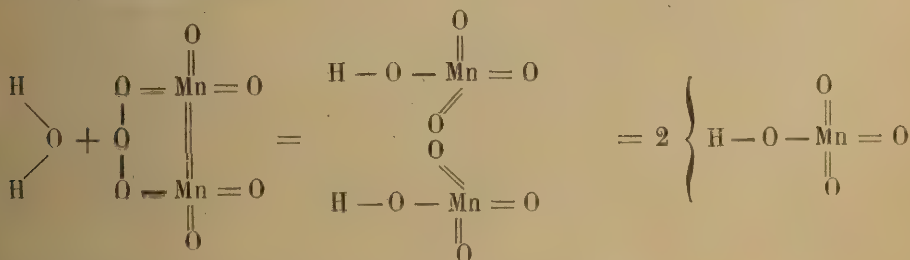


Système périodique.

Le tableau suivant est emprunté à la *Inorganic Chemistry* de Richter excepté pour le poids atomique du titane (48) d'après le traité de Roscoë et Schorlemmer.

		I Groupe	II Groupe	III Groupe	IV Groupe	V Groupe	VI Groupe	VII Groupe	VIII Groupe	VIII Groupe	VIII Groupe
Composés H.		»	»	»	MH^4	MH^3	MH^2	MH	»	»	M^2H
Oxydes supérieurs formant des sels.		M^2O	MO	M^2O^3	MO^2	M^2O^5	MO^3	M^2O^7	MO^3	MO^2	MO
		H 1	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1re période	1re série	Li 7	Be 9	B 11	C 12	Az 14	O 16	F 19	»	»	»
2e période.	2e série	Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35	»	»	»
3e période.	3e série	K 39	Cu 40	Sc 45	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56	Co 58	Ni 58
	4e série	Cu 63	*Zu* 65	Ga 70	— 73	As 75	Se 79	Br 80	»	»	»
4e période.	5e série	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 90	Nb 94	Mo 96	— 100	Ru 104	Rh 104	Pd 106
	6e série	Ag 108	Cd 112	Tu 113	Su 118	Sb 122	Te 126	T 127	»	»	»
5e période.	7e série	Cs 132	Ba 137	La 139	Ce 140	Di 144	»	»	»	»	»
	8e série	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	9e série	»	»	Yb 173	»	Ta 182	W 184	»	Os 193	Tr 193	Pl 196
	10e serie	Au 197	Hg 200	Tl 204	Pb 206	Bi 210	»	»	»	»	»
					Th 234	M 240	»	»	»	»	»

Ce qui entraîne la faiblesse d'union, réellement existante, d'une partie de l'oxygène alors, au contact de l'eau :



ou $H^2O + Mu^2O^7 = 2\ H\ Mn\ O^4$ et de même pour K^2O. Na^2O, etc.

Il reste maintenant à démontrer que $K\ Mn\ O^4$ n'est pas simplement une formule possible pour le sel qu'elle représente, mais qu'elle est une formule correcte uniquement. C'est ce que j'espère faire, par un appel [I] aux résultats de certaines expériences faites relativement à cette question, et [II] aux faits et aux principes reconnus comme faisant partie de la science chimique.

I.

[1]

Si les permanganates contiennent réellement deux atomes d'une base monade, il n'y a pas de bonne raison pour qu'une de ces bases ne puisse être remplacée par une autre monade en produisant ainsi un sel double. Pour prouver la possibilité de produire un sel de ce genre, on a fait l'expérience suivante :

11 gr. 70 de permanganate d'argent et 1.48 de chlorure de potassium ont été dissous séparément dans la moindre quantité possible d'eau chaude. Les deux solutions ont été mêlées ensuite intimement en les agitant dans le flacon fermé d'un bouchon de verre bien ajusté ; le mélange a été mis dans un endroit obscur pendant environ 12 heures.

La réaction à prévoir (en admettant la justesse de la formule $R.^2Mn^2O^8$), était :



$$Ag^2Mn^2O^8 + K\,Cl = \left.\begin{matrix}K\\Ag\end{matrix}\right\} Mn^2O^8 + Ag\,Cl \qquad [A]$$

Le liquide pourpre fut décanté du précipité de chlorure d'argent et placé sous une cloche en verre avec un vase contenant de l'acide sulfurique concentré. La cristallisation demanda presque un mois. L'eau mère fut alors décantée, puis on lava les petits cristaux, on les fit sécher sur l'acide sulfurique et on en fit l'analyse.

0 gr. 8120 de matière supposée permanganate double donna :

Mn	0.2025
Ag	0.3802
K	0.0030

			Calcul : $KAgMn^2O^8$.
ou	Mn	24.93 pour 100	28.55
	Ag	46.83 —	28.05
	K	0.30 —	10.16

Bien évidemment les cristaux n'étaient pas du permanganate double.

En comparant l'analyse avec les pourcentages calculés des éléments en permanganate d'argent, il apparaît que la matière était simplement du permanganate d'argent avec une trace de permanganate de potassium. La différence de solubilité des deux sels rend aisément compte de la petite proportion de ce dernier ; si l'on calcule l'oxygène, on trouve :

Ag^2	0.3802
O	0.0281
K^2	0.0030
O	0.0006
Mn^2	0.2025
O^7	0.2062
	0.8206

			Calcul :
ou	Mn	24.93	24.23
	Ag	46.83	47.58
	K	00.61	00.00
	O	28.84	28.19
			100.00

Au lieu de la réaction [A] le mouvement moléculaire produit en mêlant les deux solutions a donc été simplement :



$$2\,Ag^2Mn^2O^8 + 2\,K\,Cl = K^2Mn^2O^8 + Ag^2Mn^2O^8 + 2\,Ag\,Cl$$

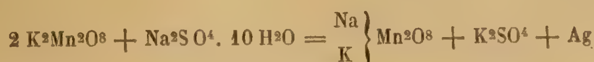
ou, comme il semble plus probable :



$$2\,Ag\,Mn\,O^4 + K\,Cl = K\,Mn\,O^4 + Ag\,Mn\,O^4 + Ag\,Cl$$

[2]

On fit alors un essai de préparation du permanganate double de potassium et de sodium. La méthode dont on se servit pour commencer était fondée sur la supposition que :



$$2\,K^2Mn^2O^8 + Na^2SO^4.\,10\,H^2O = \left.\begin{matrix}Na\\K\end{matrix}\right\}Mn^2O^8 + K^2SO^4 + Ag$$

devait être une réaction possible, puisque le potassium étant plus basique que le sodium, on pouvait attendre de lui de prendre l'acide sulfurique à ce métal.

On fit le mélange en proportions convenables des solutions chaudes de ces deux sels et on le plaça, pour cristalliser, dans un dessiccateur. Après dix jours, on obtint un dépôt considérable de cristaux, rappelant en général par leur apparence celle du permanganate d'argent. Cependant l'analyse a montré qu'ils étaient uniquement du permanganate de potasse d'une forme très peu ordinaire :

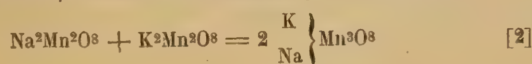
			Calcul :
Mn	0.3526	35.22	34.80
K	0.2463	24.60	24.73
O (calcul)	0.4091	40.27	40.47
		100.00	

De la sorte, on voit qu'il ne s'est produit aucun mouvement chimique quelconque.

On fit un deuxième essai d'après une méthode différente. On fit un mélange de sulfate de soude, permanganate de baryum et permanganate de potassium en proportions convenables pour produire les réactions :



$$Na^2SO^4.\,10\,H^2O + Ba\,Mn^2O^8 = Na^2Mn^2O + Ba\,SO^4 + Ag \qquad [1]$$



$$Na^2Mn^2O^8 + K^2Mn^2O^8 = 2\left.\begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\right\}Mn^3O^8 \qquad [2]$$

La première de ces actions se produisit aussitôt après le mélange des solutions ; mais la seconde ne put être obtenue. Après avoir laissé le mélange en repos pendant plusieurs heures, la solution claire fut décantée dans une capsule évaporatoire, concentrée à une douce chaleur et mise dans un dessiccateur. En douze heures, le permanganate de potasse était déposé en petits cristaux prismatiques de l'apparence, de la forme et de la couleur si caractéristiques de ce sel.

[3]

Si le permanganate de potassium contient réellement deux atomes de potassium, on doit pouvoir mettre de l'hydrogène à la place d'un de ces atomes et former ainsi un sel acide. En conséquence, cinq grammes de permanganate de potassium ont été mis en dissolution et traités par une quantité d'acide fluorhydrique correspondante à la moitié de celle du potassium. On recueillit le fluosilicate de potasse sur un filtre d'asbeste et on fit concentrer le liquide filtré sur l'acide sulfurique. Au bout de quelques jours on eut une quantité de cristaux suffisante pour l'examen. Ils ne différaient pas en apparence de beaucoup d'échantillons de permanganate de potasse, et un essai pour déterminer l'eau dans 0 gr. 8193 n'en fournit point. Par conséquent, la substance ne contenait pas d'hydrogène et était, en fait, simplement du permanganate de potasse recristallisé.

[4]

Les propriétés du « permanganate acide de baryte » sont invraisemblables d'après la description unique et dont j'aie pu trouver les termes. Plusieurs chimistes affirment son existence comme je l'ai déjà dit. Comme il serait déraisonnable de rejeter des assertions des plus faciles à prouver si elles sont vraies, sans les avoir contrôlées par l'expérience,

je me suis appliqué à préparer un peu de ces cristaux. On a fait dissoudre une quantité soigneusement pesée de permanganate de baryte et on l'a traitée bien exactement par la quantité d'acide sulfurique normal nécessaire, théoriquement pour précipiter tout le baryum. Après une couple d'heures, on décanta la solution claire, et on la fit évaporer à une très douce chaleur au bain d'eau. Lorsqu'elle fut entièrement concentrée, on la laissa refroidir, mais elle ne fournit de cristaux d'aucune espèce, et n'en produisit pas non plus par une nouvelle évaporation. Le produit final fut une poudre noire, insoluble dans l'eau MnO^2. On fit dissoudre une nouvelle partie de permanganate de baryte, et on la traita de la même manière avec cette différence d'employer volontairement moins d'acide sulfurique qu'il n'en fallait pour précipiter tout le baryum. Mais cette expérience même où les conditions de formation du permanganate acide de baryum (s'il peut exister), sont presque certainement réalisées, ne fournit par une évaporation graduelle rien de plus qu'une croûte cristalline d'oxyde manganique et un peu de manganate de baryte.

[5]

Malgré le vif désir de multiplier les expériences analogues à celles ci-dessus décrites concernant le sujet dont nous nous occupons, de manière à réduire plus encore les chances d'erreur et parvenir à une conclusion, les circonstances ne l'ont pas permis. Mais avant d'aborder les raisons théoriques (toutes d'une grande force), d'admettre la formule monobasique, il convient de décrire quelques autres essais pratiques dont le rapport avec notre sujet est moins direct, mais guère moins important.

Les arguments dont il faut faire usage dans II, dépendent en grande partie de l'isomorphisme des permanganates et des perchlorates. Le *fait* ne peut guère être mis en question, car il semble avoir été reconnu par toutes les autorités. Mais les opinions paraissant différer sur le degré de cet isomorphisme, on a fait une étude pour le contrôler.

On a exécuté plusieurs essais pour établir l'isomorphisme exact du permanganate de potassium et du perchlorate du même métal; conformément à la règle proposée par Kopp, la preuve de l'isomorphisme strict doit être l'accroissement des cristaux de l'une de ces substances, lorsqu'on les met en suspension dans une solution concentrée de l'autre. On a trouvé cette épreuve impraticable. Des cristaux de permanganate suspendus dans une solution saturée de perchlorate se sont toujours dissous entièrement, et, d'un autre côté, des cristaux de perchlorate, quoique aisément vêtus ou teints de permangnanate, n'ont pas offert l'apparence d'un développement dans le sens cristallographique. D'autre part, il n'était aucunement difficile de mettre les deux sels à même de cristalliser ensemble; les cristaux du mélange sont, dans nombre de cas, remarquablement parfaits de forme et par la beauté de leur couleur, variable suivant les proportions des constituants, lorsqu'on les examine à la loupe.

On a préparé douze mélanges différents, six les plus rapprochés possible, en faisant varier les proportions de un à deux, un à trois, un à cinq, le reste étant des mélanges de parties soigneusement pesées des sels sans aucune application à choisir des proportions simples. On les fit dissoudre dans l'eau chaude et on laissa les dissolutions s'évaporer à l'air, imparfaitement couvertes avec du papier à filtre pour les garantir de la poussière.

Dans toutes les expériences le résultat fut une masse de cristaux menus avec une indication nette par la couleur, la forme et les dimensions, de mélanges de permanganate et de perchlorate. Une ou deux de ces solutions, abandonnées à l'évaporation jusqu'à siccité fournirent des cristaux qui paraissaient de deux espèces, les uns plus clairs, les autres plus foncés. Les autres donnèrent des cristaux, qui après extraction, lavage et dessiccation, avaient l'apparence de cristaux tous semblables et étaient souvent, comme la remarque en a été faite plus haut, excessivement bien développés. Cependant, l'analyse de ces cristaux ne fit voir, dans aucun cas, les proportions de

permanganate et de perchlorate employées pour les produire. Dans toutes celles de ces analyses (1), que j'ai considérées comme les plus dignes de confiance (la quantité de matière employée, dans la plupart des cas, était plus petite qu'on devait le désirer pour la précision), on a trouvé souvent beaucoup plus de perchlorate et moins de permanganate. Cet excès étant balancé tout à fait par le manque de permanganate, et ayant été trouvé, même quand on avait pris un soin particulier d'exclure le chlore de toute origine autre que celle du perchlorate employé, on ne peut le méconnaître sans supposer des erreurs répétées dans les analyses.

Deux considérations au moins peuvent nous conduire à attendre les résultats conformes à ceux que nous avons trouvés ; la première, que le perchlorate est le moins soluble des deux sels et doit par conséquent cristalliser le premier avant l'autre ; la seconde, que la solution du permanganate dépend de sa décomposition quand on l'expose à l'air, tandis que le perchlorate est stable.

Comme exemple de cette variation, je donnerai les résultats de l'analyse des spécimens 7 et 8 ; quatre-vingt-cinq milligrammes du numéro 7 devraient donner, d'après les proportions employées pour faire la solution ;

0.7309 gramme de permanganate,
0,3012 gramme de perchlorate ;

0,060 gramme de permanganate,
et 0.025 gramme de perchlorate.

Le résultat vrai a été :

0.707 perchlorate,
0,013 permanganate.
0.083 au lieu de 0.085.

Les cristaux étaient bien formés quoique petits ; ils ne dépassaient pas l'épaisseur d'un demi-millimètre. Sous la loupe ils paraissaient transparents, avec une belle couleur cramoisie.

Le numéro 8 était en cristaux si petits que pour des yeux nus, ils paraissaient une poussière cristalline rouge. Cependant à la loupe, on les trouvait aussi bien formés individuellement que le numéro 7 et, par la lumière transmise, ils offraient à peine une teinte pâle. La solution d'où ils provenaient avait été faite avec ;

1.6814 gramme de perchlorate,
0.3261 gramme de permanganate.

les 0 gr. 148 employés pour l'analyse auraient dû donner par conséquent :

0,124 gramme de perchlorate,
0.024 gramme de permanganate.

Le résultat a été :

0.011 gramme de permanganate,
0.138 gramme de perchlorate,
0,149 gramme au lieu de 0,148.

Le résultat, en somme, s'accorde avec la détermination généralement admise que les

(1) La méthode employée pour les six premiers échantillons a été de les porter au rouge, avec un excès de carbonate alcalin, de dissoudre la masse fondue dans l'eau, d'acidifier avec l'acide nitrique et de précipiter le chlore au moyen du nitrate d'argent. Le chlorure d'argent était reçu sur un filtre, lavé ; l'excès de nitrate d'argent séparé du liquide filtré par l'addition d'acide hydrochlorique et une seconde filtration ; enfin on traitait la liqueur filtrée par l'ammoniaque et le brome pour précipiter le manganèse. Les autres six furent traités de même, excepté pour la précipitation du manganèse dont on commença la séparation par l'addition de bioxyde d'hydrogène à la solution alcaline.

deux sels sont isomorphes au point de cristalliser ensemble en toutes proportions, et par conséquent le droit de faire les déductions de cet isomorphisme ne peut être douteux.

II

S'il était possible de mesurer avec certitude la densité de vapeur du permanganate de potassium, il n'y aurait aucune difficulté de choisir entre la formule $KMnO^4$ et la formule $K^2Mn^2O^8$, puisque suivant la loi d'Avogadro, le poids moléculaire du composé serait ainsi parfaitement déterminé. Mais cela est impraticable en raison de la décomposition du sel, à une température aussi basse que 240° centigrades, il faut donc attaquer le problème par une méthode moins directe.

On affirme que la formule admise pour les perchlorates $Rn(ClO^4)n$ est correcte. Cela tenu pour certain, il en résulte nécessairement que les permanganates sont représentés par la formule analogue $Rn(MnO^4)n$, d'après les considérations suivantes :

[1]

Chaleurs spécifiques du permanganate de potasse et du perchlorate de potassium.

D'après la loi de Dulong et Petit, les chaleurs spécifiques des corps simples à l'état solide sont en raison inverse de leurs poids atomiques. En l'état actuel de la chimie, cette loi n'est pas admise sans réserves, malgré le haut degré de probabilité où l'on tient ses déductions (1).

Bien que le fait établi par Kopp (2), que les chaleurs moléculaires des composés sont les sommes des chaleurs atomiques des corps simples, dont ils sont formés, ne puisse être appliqué directement à la fixation des poids moléculaires, par le moyen des chaleurs spécifiques; on a observé cependant, à l'égard des chaleurs atomiques des composés solides, qu'il y a généralement une relation inverse entre leurs chaleurs spécifiques et leurs poids moléculaires, relation semblable à celle que Dulong et Petit ont établie pour les corps simples solides, *quand les substances comparées sont de composition analogue* (3). Sans prétendre à une analogie plus parfaite entre les permanganates et les perchlorates que celle révélée par l'analyse (laissant ainsi la question du poids moléculaire des premiers encore ouverte), il peut sembler juste d'attendre cette analogie de leur conformité à la règle. Car la seule différence montrée par l'analyse, c'est le remplacement du manganèse d'un sel par le chlore dans l'autre.

Il en résulte, par conséquent, que si les chaleurs spécifiques du perchlorate de potassium et du permanganate de potassium sont déterminées expérimentalement le plus rapprochées possible, leurs poids moléculaires seront aussi semblables :

D'après Kopp (4), la chaleur spécifique du permanganate de potassium est: 0.179
Celle du perchlorate de potassium. 0.190

Le poids moléculaire de $KClO^4$ est 138.25.

Celui du permanganate devrait être par conséquent $(138.25 \times \frac{190}{179} =)$ 147, +.....

Mais la formule $K^2Mn^2O^8$ correspond au poids moléculaire 314.42. En prenant la formule $KMnO^4$ avec moitié de ce poids moléculaire, il y a un évident accord (quoique non parfaitement rigoureux) entre le poids moléculaire, tel qu'il est généralement admis, et tel que le donne la chaleur spécifique, c'est-à-dire entre 157.21 et 147 + respectivement.

---

(1) R et S, II [1], 16.
(2) R et S, II [1], 20.
(3) Dictionnaire de Watts, t. 4, p. 36.
(4) Dictionnaire de Watts, premier supplément, p. 667.

[2]

Rapports des volumes spécifiques.

L'isomorphisme des perchlorates avec les permanganates a été découvert par Mitscherlich (1), après la mesure comparative des deux classes de cristaux. Les résultats ont été très généralement admis et confirmés par les observations de ses successeurs.

Pour se conformer à la loi générale que *les composés isomorphes ont des volumes spécifiques égaux, en même temps que ceux dont les formes cristallines sont approximativement les mêmes, ont aussi des volumes spécifiques approximativement égaux* (2), les volumes spécifiques du perchlorate de potassium et du permanganate de potassium devraient être les mêmes à peu près.

Mais si $K^2Mn^2O^8$ est la formule exacte du permanganate, la loi n'est pas observée, car la pesanteur spécifique du permanganate de potassium est 2.644 (3) et donne un volume spécifique, pour cette formule, de $\frac{314.42}{2.644} = 118.9$.

De son côté, la densité du perchlorate est 2.47 (4) et elle donne un volume spécifique de $\frac{138.25}{2.47} = 55.9$.

Il est évident que cette grande différence n'existe plus en prenant la formule $KMnO^4$ au lieu de $K^2Mn^2O^8$. Le volume spécifique du permanganate de potassium devient alors 59.4, chiffre peu éloigné de 55.9.

[3]

Relations chimiques générales des corps isomorphes.

Les relations dont nous parlons sont exprimées d'une manière concise par Richler (5) en ces termes : « De l'isomorphisme de deux composés, on peut conclure à l'analogie de leur composition chimique, et au nombre semblable des atomes dans leurs molécules. »

Cet énoncé est qualifié dans ses termes avec toute la précision dont il est susceptible. Avec toutes les réserves nécessaires, il ajoute encore quelque chose à la preuve dont, en somme, sont marqués d'une manière si incontestable le caractère monobasique de l'acide permanganique et la valence heptade du manganèse dans cet acide.

Le permanganate de potassium est, comme le perchlorate du même métal, doué de la faculté de contenir six, et non douze atomes dans sa molécule.

Ce paragraphe est naturellement le même que le précédent, au point de vue pratique, mais présente le même argument sous une forme plus générale. Et comme tous deux sont appuyés sur l'isomorphisme des deux sels comparés, il est bon de remarquer qu'il n'est pas essentiel pour leur validité, que cet isomorphisme soit parfait, ce qui probablement n'est point le cas. Il ne s'est d'ailleurs trouvé aucun observateur pour refuser un isomorphisme général, au moins, entre les deux classes de sels. Mitscherlich a démontré que la forme primitive, à la fois pour le permanganate et le perchlorate de potasse, est le prisme rhombique droit (6), et ce fut aussi l'assertion de Osmelin, un peu plus tard (7), assez curieuse d'ailleurs, comme exception à la règle admise que

(1) *Annales de chimie et de physique* [2], t. 49, p. 129.
(2) Townes, *Chimie*, p. 232.
(3) Townes, *Chimie*, p. 234.
(4) Townes, *Chimie*, p. 234.
(5) *Chimie inorganique*, p. 251.
(6) *Ann. Chem. pharm.*, t. 2, p. 9.
(7) *Manuel*, t. 1, p. 88.

l'isomorphisme entraîne la similitude chimique, sur cette base que « le manganèse ne comporte aucune relation avec le chlore » (1). Et c'est, comme on l'a bien remarqué, une déduction inévitable du système périodique.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION.

De ce qui précède, il résulte qu'il n'a point existé, qu'il n'existe encore à présent aucune preuve tangible de la forme de sels doubles pour soutenir la dibasicité de l'acide permanganique, mais aussi que la formule monobasique est anormale à moins de regarder le manganèse comme heptade dans cet acide.

Cependant il est suffisamment clair que le manganèse peut être regardé comme tel, malgré son caractère artiade dans la plupart de ses composés ; et il s'ensuit que la formule monobasique ne viole aucune des lois de la chimie. Comme elle est d'ailleurs la plus simple des deux, la loi de parcimonie conduit à lui donner la préférence par cette unique raison sur la formule dibasique. En outre de cela, d'ailleurs, il a été démontré que les rapports de l'acide permanganique avec tout autre acide connu comme monobasique conduisent de la manière la plus décisive à la formule monobasique comme seule exacte ; spécialement les rapports entre son sel de potassium et celui de l'acide perchlorique, en ayant égard à sa chaleur spécifique [1], à son volume spécifique [2] et à sa forme cristalline [3].

Les arguments qui précèdent ne sont pas présentés comme une démonstration rigoureuse de la thèse. Les difficultés intrinsèques du sujet sont assez grandes pour faire à bien peu près abandonner une indiscutable marche du raisonnement puisque la preuve est en grande partie simplement d'un caractère négatif.

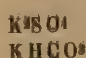
Néanmoins le poids des faits multipliés apportés en faveur de la thèse — les faits d'expérience, ou d'autorité reconnue, ou de loi chimique — est assez lourd pour lui donner le degré de probabilité simplement dépourvu de la réelle certitude.

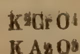
APPENDICE.

Le docteur Anvers de Göttingue a récemment accordé son attention particulière à la méthode de Raoult, pour déterminer les poids moléculaires par l'observation des points de congélation des dissolutions. Les résultats publiés par ce chimiste ont été obtenus pour des substances organiques et avec des dissolvants autres que l'eau ; et quoique M. Raoult lui-même semble avoir déterminé les « coefficients de dépression » pour diverses substances inorganiques, je n'ai pu parvenir à me procurer aucun compte rendu détaillé de son travail.

Il semblait utile cependant, au moment de faire une recherche, même des plus abrégées (comme elle devait l'être nécessairement, en raison de l'impression attendue de ce dernier travail) des rapports entre les points de congélation des dissolutions de substances dont les poids moléculaires sont bien connus, et celui du permanganate de potassium :

On a examiné parmi les sels de potassium, les sept que voici :









Pour tous ces sels une quantité soigneusement pesée (soit un gramme ou deux) a été dissoute dans 100 molécules d'eau, ou au moins dans le multiple de ces 100 molécules capable de la dissoudre aisément et on a refroidi la dissolution, en ayant soin de noter la température de solidification.

Lorsque l'on fit usage de 200, 300, etc., molécules d'eau au lieu de 100, les dépres-

(1) *Manuel*, t. 1, p. 88.

sions observées furent multipliées par 2, 3, etc., respectivement, puisque, toutes choses égales d'ailleurs, la dépression varie à l'inverse de la quantité du dissolvant.

On a trouvé, de cette manière, les valeurs suivantes :

		A
1	K^2SO^4	2.38
2	$KHCO^3$	1.86
3	K^2CrO^4	2.60
4	$KAzO^3$	1.65
5	$KClO^3$	1.73
6	KIO^2	2.00
7	$KClO^4$	1.80
	Valeur moyenne de T	2.00

Si l'on met de côté les trois premiers sels, par la considération de leur propriété dibasique et de l'absence d'analogie entre eux et les suivants, la valeur moyenne de T est réduite à 1.80.

On prépara trois dissolutions séparées de permanganate de potassium, d'une richesse uniforme, c'est-à-dire 2 grammes de permanganate dans 136.7 centimètres cubes d'eau, ou 600 molécules d'eau pour 1 molécule de permanganate, en supposant la formule du permanganate $KMnO^4$. On fit refroidir les dissolutions et l'on trouva pour les dépressions *observées* du point de congélation au-dessous de 0° :

0°,33
0°,32 } Moyenne, 0°,33333.
0°,35

Si l'on suppose $K^2Mn^2O^8$ pour la formule vraie du sel, il est évident que la quantité de l'eau employée n'était pas réellement 600 molécules pour 1 de permanganate, mais 1,200, puisque dans cette hypothèse, le même poids du sel aurait seulement la moitié du nombre de molécules. Par conséquent, la dépression observée 0°,333 doit être regardée comme $\frac{T}{12}$, d'où il résulte $T = 4.00$.

Une telle valeur de T est à la fois en excès sur toute valeur observée, même pour les sels connus comme dibasiques.

Si la vraie formule, d'ailleurs, est $KMnO^4$, T devient 2.00 qui est exactement la valeur moyenne de tous les sels examinés, et pas beaucoup plus grande que 1.80, moyenne des sels monobasiques.

Donc $KMnO^4$ est la formule véritable et l'acide permanganique est monobasique.

NOTES DE CE TRAVAIL.

[1]

Pesanteurs spécifiques du permanganate de potassium et du perchlorate du même métal.

Afin de choisir un liquide dans lequel on pût prendre ces pesanteurs spécifiques, l'emploi de l'eau se trouvant impossible, il était naturellement, tout à fait indispensable de prendre un liquide incapable de dissoudre le permanganate et bien exempt d'ailleurs de toute action réductrice sur un sel aussi facilement décomposable. Le pétrole raffiné se trouve admirablement doué pour atteindre ce double but. Le liquide employé comme huile d'éclairage du meilleur degré, connu sous le nom « d'huile astrale de Pratt » et dont la pesanteur spécifique est à 20° centigrades, exactement 0.793, convient très bien.

On a réduit les cristaux de permanganate en une poudre encore grossière : 1.24 grammes furent introduits dans un petit flacon d'à peu près 25 millimètres de diamètre, à goulot conique long ; l'huile y fut d'abord versée jusqu'à les couvrir, puis agitée convenablement pour faire dégager toutes les bulles d'air, etc. Puis on baigna

le flacon dans l'eau, en portant l'ensemble à + 18° centigrades environ. Alors on emplit le flacon avec de l'huile à la même température (d'un autre flacon tenu dans le bain) et le tout fut chauffé très exactement à 20°. On enleva soigneusement le liquide dans le goulot jusqu'au niveau d'un trait, au moyen d'une fine serviette. On enleva le flacon, et après l'avoir bien essuyé, on le mit sur un plateau de la balance pendant un bon quart d'heure et on en prit le poids. On prit les mêmes précautions dans tous les emplissages et les pesées.

On trouva la pesanteur spécifique du permanganate rapportée à celle de l'huile 3.334; cette pesanteur réduite à celle de l'eau distillée, comme type, à + 20° devient 2.644.

La pesanteur spécifique du perchlorate fut déterminée de la même manière. On l'a trouvée de 2.470.

[2]

Préparation du permanganate de baryum.

La manufacture du manganate de baryum, préparatoire à celle de la conversion en permanganate, s'est montrée bien moins simple qu'on ne devait le penser d'après le langage de la plupart des traités de chimie. Il est nécessaire de prendre les matières en proportion aussi exacte que possible, pour éviter l'excès de bioxyde de manganèse et la non-formation du manganate dont il est la cause. Il faut aussi tenir à la régularité de la température; sans cela le manganate ne prend pas le nécessaire, ou bien il est décomposé si la chaleur devient trop forte. Enfin, la réaction est très sensiblement favorisée par le jet d'un courant d'air dans le creuset. Ceci concorde avec l'observation de Desclabissac (1) que le contact de l'air est essentiel pour la formation de bons produits d'oxydation, les sels oxydants n'y suffisant pas.

Après plusieurs essais dont les résultats furent peu satisfaisants (y compris l'exposition des matières dans un têt peu profond à l'intérieur d'un moufle), on prit le nitrate de baryum et le bioxyde de manganèse proportionnellement à leurs poids moléculaires, et avec l'espoir de réaliser la réaction :



$$Ba\,(Az\,O^3)^2 + Mn\,O^2 = Ba\,Mn\,O^4 + 2\,Az\,O^2.$$

Cela étant, trois parties de nitrate de baryum et 1 de bioxyde de manganèse furent pulvérisées, intimement mêlées et introduites dans un creuset Baufay, numéro 10. Le creuset fut imparfaitement fermé par un bain de sable en fer, au travers duquel, en son centre, on logea un tube de fer allant jusqu'au fond du creuset et lié avec un petit support à tubes. Alors on logea le creuset dans un fourneau à vent et on le porta jusqu'au rouge vif, en amenant un courant d'air suffisamment lent pour éviter l'entraînement de la poussière ténue et entretenu pendant la durée de l'opération.

Les substances contenues dans le creuset devinrent fluides, et on y fit plus rapidement passer les bulles d'air. En quelques minutes la masse devint épaisse et en maintenant à la fois la température et le courant d'air, pendant un peu plus de troits quarts d'heure, on trouva au bout de ce temps une masse homogène de manganate d'un vert brillant.

Le même résultat fut obtenu d'une masse traitée, la première sans y amener le courant d'air.

On pulvérisa le manganate et on le convertit en permanganate au moyen de l'acide carbonique comme à l'ordinaire.

[3]

Essai de préparation du permanganate de soude.

Il est dit dans le dictionnaire de Watts, III, 818, sur l'autorité de Gentèle, que le manganate de soude est produit lorsqu'on fait chauffer au rouge clair, parties égales de

---

(1) Dictionnaire de Watts, t. 7, p. 771.

bioxyde de manganèse finement pulvérisé et de nitrate de sodium, dans le moufle pendant 16 heures.

Wohler, cependant, a cité comme néant toute formation de permanganate en pareil cas, par la raison que « le nitrate est entièrement décomposé avant d'atteindre la température à laquelle il peut agir sur le bioxyde de manganèse », et l'on doit en déduire que la soude restante, au contraire de la potasse dans les mêmes circonstances, n'exerce point d'action sur le bioxyde de manganèse.

J'ai suivi les indications de Gentèle avec le plus grand soin, en faisant usage d'un têt en fer russe pour contenir le mélange des deux corps ; mais le résultat s'est trouvé parfaitement d'accord avec les affirmations de Wohler. Après une demi-heure de séjour du têt dans le moufle, toute action distincte avait à peu près cessé, et, après les seize heures de chauffage au rouge vif, le têt ne contenait rien de plus que le bioxyde de manganèse et la soude caustique.

Il pouvait sembler possible de faire naître le composé en chauffant le $Mn O^2$ au rouge et le jetant dans le nitrate fondu. On fit un essai avec l'aide du chalumeau et du fourneau à vent dont on s'était servi dans la préparation du sel de baryum, mais de cette manière non plus on ne parvint à produire trace de manganate.

On perdit beaucoup de temps à de nombreuses expériences dans ce fourneau ; mais pour obtenir aisément le permanganate de sodium désiré, il fallut mêler les dissolutions de permanganate de baryum et de sulfate de sodium.

[4]

Solubilité du permanganate de potassium.

N'ayant trouvé aucune description étendue de cette solubilité dans aucun des ouvrages que j'ai pu me procurer, j'ai entrepris de la déterminer.

J'ai couvert au delà de ses bords une capsule plate en porcelaine d'environ 25 centimètres de diamètre et à peu près 6 de profondeur avec de l'ouate de coton et un papier lourd, sur lequel j'ai ajusté une cloche en bois. Le sel fut placé dans un petite capsule, en quantité suffisante pour assurer la saturation de la dissolution et la capsule fut immergée dans le bain de la capsule plate au travers de l'ouverture conservée à la cloche pour l'introduire. La température du bain était donnée par un thermomètre et celle de la dissolution par un autre thermomètre suspendu.

En prenant pour point de départ 0° centigrade, on éleva graduellement la température en enlevant la glace et la remplaçant par de l'eau tiède, jusqu'à monter à 30 degrés. Au delà de ce point, on continua l'accroissement de chaleur au moyen d'un jet de vapeur amenée dans le bain au travers du couvercle.

A chaque 5 degrés d'élévation de la température, on préleva 5 centimètres cubes dans une fiole pesée, laquelle fut ensuite logée dans un bain de vapeur pour faire évaporer. La solution avait été secouée, en lui laissant le temps de déposer le sel non dissous, avant tout prélèvement des échantillons.

Les difficultés d'obtenir pratiquement les résultats dignes de confiance augmentent avec la température. On fit usage d'une pipette chauffée par suspension à l'intérieur d'un flacon au-dessus d'eau bouillante et rincée avec de l'eau chaude chaque fois qu'on s'en servait, afin d'éviter l'accumulation, autrement inévitable, du sel solide dans son intérieur.

Les nombres qui suivent donnent la moyenne de trois déterminations. De 0° à 30° les résultats des trois déterminations ont été identiques pratiquement, tout à fait de 0° à 5°. De 35° aux températures plus élevées, on trouva parfois d'assez grands désaccords entre les résultats et l'accroissement de la moyenne se présenta moins régulier.

T représente la température, W le poids du sel soluble contenu dans 100 centimètres cubes de solution saturée à cette température.

T	W	T	W	T	W	T	W
o	gr.	o	gr.	o	gr.	o	gr.
0	3.0	25	7.0	50	13.7	75	22.8
5	3.3	30	8.2	55	15.6	80	24.8
10	4.0	35	9.7	60	16.7	85	26.6
15	4.9	40	10.6	65	19.2	90	28.6
20	5.8	45	13.1	70	22.2	95	32.8

La solubilité approximative souvent donnée de 1 dans 16 à + 15° s'accorde beaucoup mieux avec celle à 20° dans ce tableau.

[5]

Solubilité du perchlorate de potassium.

On a mesuré cette solubilité par la même méthode; les résultats donnés dans le tableau sont la moyenne de deux déterminations concordantes.

T	W	T	W	T	W	T	W
o	gr.	o	gr.	o	gr.	o	gr.
0	0.7	25	1.6	50	4.0	75	9.5
5	0.8	30	2.0	55	5.2	80	9.1
10	1.0	35	2.6	60	6.1	85	11.1
15	1.1	40	3.0	65	7.4	90	13.4
20	1.3	45	3.7	70	8.2	95	13.2

L'inversion apparente entre 75° et 80°, puis entre 90° et 95°, présente les résultats tels qu'ils ont été réellement obtenus et confirmés par des déterminations répétées.

EXPÉRIENCES SYNTHÉTIQUES RÉCENTES DANS LA SÉRIE DES MATIÈRES SUCRÉES

Par M. E.-H. KEISER.

(*American Journal Chemical*, avril 1889.)

L'histoire des hydrates de charbon constitue un des plus intéressants chapitres de la chimie organique. Ces importantes substances ont été, dans ces dernières années, l'objet de bien des recherches approfondies, et les caractères chimiques des termes individuels de ce groupe sont devenus plus clairs et plus définis. Mais malgré ces progrès, la détermination de leur constitution moléculaire et leur préparation synthétique semblaient bien loin d'être réalisées. Un pas très important a récemment été fait dans cette voie. C'est à M. Emile Fischer et ses collaborateurs de Würtzburg que revient l'honneur d'avoir préparé synthétiquement un hydrate de charbon. Un sucre de la série d'hexane a été obtenu par synthèse à l'aide de composés contenant un nombre moins grand d'atomes de carbone. La composition de ce nouveau sucre répond à la formule $C^6H^{12}O^6$. Il possède une saveur douce et a toutes les propriétés des sucres naturels, — dextrose, lévulose et galactose — et, comme ceux-ci, il subit une fermentation étant additionné de levure de bière (1). Il ne diffère des sucres naturels qu'en ce que sa solution ne dévie pas le plan de la lumière polarisée. Bref, le sucre synthétique semble être à la dextrose et à la lévulose ce que l'acide racémique est aux acides dextro-tartrique et lévo-tartrique.

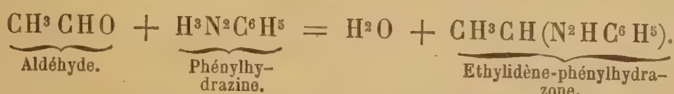
Le succès de M. Fischer dans ce champ de travail était en grande partie dû à l'introduction par ce chimiste de la phénylhydrazine pour l'étude des matières sucrées. Ce corps, découvert par Fischer en 1875, s'obtient par la réduction des composés diazobenzéniques. Il possède la capacité d'entrer en réaction avec les matières sucrées, et,

(1) La fermentescibilité de ce sucre (acrose) n'est pas bien établie. (*Note du traducteur.*)

en général, avec toutes les substances qui contiennent un groupe aldéhydique ou kétonique. Il forme avec les sucres des composés cristallins insolubles, et dans le cas de quelques sucres incristallisables, ce sont les seuls dérivés qui puissent être obtenus à l'état cristallin. En un mot, la phénylhydrazine est devenue un réactif précieux pour la détection et l'identification des matières sucrées connues. Au moyen de ce réactif, on peut isoler et étudier de nouveaux sucres préparés par des procédés synthétiques, et ce, qui plus est, grâce aux expériences ingénieuses de M. Fischer, les matières sucrées appartenant au groupe dont la dextrose est le terme typique, peuvent être transformées dans le groupe isomérique représenté par la lévulose.

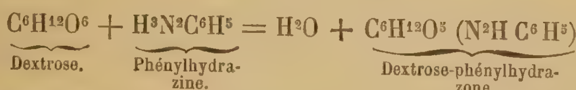
Action de la phénylhydrazine sur les matières sucrées.

Lorsque la phénylhydrazine est mise en contact avec des substances contenant un groupe aldéhydique ou kétonique, il se forme un composé désigné par le nom d'*hydrazone*. C'est ainsi qu'avec l'aldéhyde, la phénylhydrazine donne la réaction suivante :



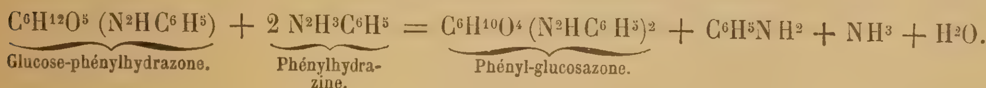
$$\underbrace{CH^3CHO}_{\text{Aldéhyde.}} + \underbrace{H^3N^2C^6H^5}_{\text{Phénylhydrazine.}} = H^2O + \underbrace{CH^3CH(N^2HC^6H^5)}_{\text{Ethylidène-phénylhydrazone.}}.$$

De même, la phénylhydrazine agit sur la dextrose avec formation de dextrose-phénylhydrazone :



$$\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Dextrose.}} + \underbrace{H^3N^2C^6H^5}_{\text{Phénylhydrazine.}} = H^2O + \underbrace{C^6H^{12}O^5\,(N^2HC^6H^5)}_{\text{Dextrose-phénylhydrazone.}}$$

D'autres matières sucrées fournissent des hydrazones analogues. En thèse générale, ces hydrazones se précipitent à froid lorsqu'on mélange une solution concentrée de phénylhydrazine avec une solution concentrée de sucre, et offrent des composés cristallins incolores (1). Mais qu'on chauffe au bain-marie des solutions étendues de phénylhydrazine et de sucre, la réaction va plus loin : une nouvelle portion de phénylhydrazine agit sur l'hydrazone primitivement formée, et il se produit un dérivé contenant deux résidus d'hydrazine, dérivé auquel on a donné le nom d'*osazone*. La phénylglucosazone se forme, par exemple, suivant l'équation :



$$\underbrace{C^6H^{12}O^5\,(N^2HC^6H^5)}_{\text{Glucose-phénylhydrazone.}} + \underbrace{2\,N^2H^3C^6H^5}_{\text{Phénylhydrazine.}} = \underbrace{C^6H^{10}O^4\,(N^2HC^6H^5)^2}_{\text{Phényl-glucosazone.}} + C^6H^5NH^2 + NH^3 + H^2O.$$

Des osazones analogues peuvent être obtenues avec d'autres sucres. L'étude de leurs propriétés a démontré que ces dérivés sont des substances très stables. Ils possèdent une coloration jaune clair et, en raison de leur puissance de cristallisation très marquée, peuvent facilement être obtenus à l'état pur. Insolubles dans l'eau, les osazones se dissolvent dans l'alcool bouillant. Comme la dextrose et la lévulose, traitées par la phénylhydrazine, fournissent la même osazone, Fischer a donné à celle-ci le nom de phénylglucosazone.

La phénylglycosazone cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 204°. Elle réduit la liqueur de Fehling. Ce composé se forme si facilement que même une trace de glucose peut être décelée au moyen de la phénylhydrazine. On n'a qu'à mélanger la solution à essayer avec une solution acétique de phénylhydrazine et chauffer au bain-marie. En présence d'une trace de glucose, il se forme un précipité jaune clair (2). Grâce à l'insolubilité des osazones et à leur grande puissance de cristallisation, elles sont devenues

---

(1) *Berichte*, t. 20, p. 824.
(2) *Ibid.*, t. 22, p. 90. C'est la meilleure méthode pour conduire l'essai.

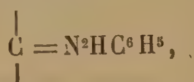
un précieux moyen pour découvrir et identifier les matières sucrées. Le tableau suivant montre les points de fusion des osazones jusqu'ici préparées :

Glucosazone. . . .	$C^{18}H^{22}N^4O^4$	point de fusion	204°	de dextrose. / de lévulose.
Galactosazone. . .	$C^{18}H^{22}N^4O^4$	—	193°	de galactose.
Sorbosazone. . . .	$C^{18}H^{22}N^4O^4$	—	164°	de sorbose.
Xylosazone.	$C^{18}H^{22}N^4O^4$	—	160°	de xylose.
α-Aérosazone. . . .	$C^{18}H^{22}N^4O^4$	—	204°	d'α-acrose.
β-Aérosazone. . . .	$C^{18}H^{22}N^4O^4$	—	148°	de β-acrose.
Rhamnosazone. . .	$C^{18}H^{22}N^4O^3$	—	180°	d'isodulcite.
Arabinosazone. . .	$C^{17}H^{20}N^4O^3$	—	158°	d'arabinose.
Erythrosazone. . .	$C^{16}H^{18}N^4O^3$	—	167°	d'érythrose.
Lactosazone.. . . .	$C^{24}H^{32}N^4O^9$	—	200°	de sucre de lait.
Maltosazone.	$C^{24}H^{30}N^4O^8$	—	191°	de maltose.
Glycérosazone. . .	$C^{15}H^{16}N^4O$	—	131°	de glycérose.

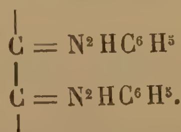
Le sucre de canne s'intervertit par l'action de la phénylhydrazine et fournit de la glucosazone (point d'ébullition 204°).

L'étude de l'action de la phénylhydrazine sur d'autres substances jusqu'ici rangées dans le groupe de glucoses, a démontré que quelques-unes de ces substances appartiennent à d'autres classes de composés. C'est ainsi que l'inosite, la dambose, et la seyllite, quoique répondant à la même formule brute que les glucoses, ne réagissent pas avec la phénylhydrazine et ne réduisent pas la liqueur de Fehling. Elles ne sont pas par conséquent de véritables hydrates de charbon. Kiliani (1) a démontré que l'arabinose a pour formule $C^5H^{10}O^5$. Ce fait a été confirmé par l'étude de l'arabinosazone (2). La mannitose s'est trouvée être identique à la lévulose, tandis que la phlorose (3) était identique à la dextrose. D'autre part, la crocose (4) n'est qu'un mélange de dextrose et d'un autre sucre dont la nature n'a pas encore été définie. La quercite est un composé aromatique, tandis que l'isodulcite (5), $C^6H^{14}O^6$, jusqu'ici considérée comme un alcool hexabasique, isomérie de la mannite et de la dulcite, est un sucre appartenant au groupe de l'arabinose.

En ce qui concerne la constitution des hydrazones et des osazones, il semble très probable que les premières contiennent le groupement :

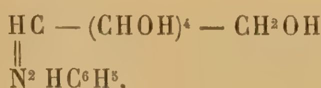


tandis que les dernières renferment le groupement :

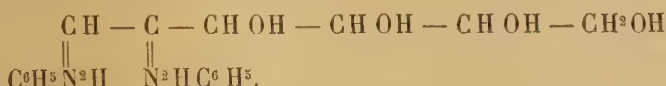


Si l'on accepte les formules attribuées par Kiliani à la dextrose et à la lévulose, la formule de la dextrose-phénylhydrazone sera :

(1) *Berichte*, t. 20, p. 339.
(2) *Ibid.*, t. 20, p. 825.
(3) *Ibid.*, t. 21, p. 988.
(4) *Ibid.*, t. 21, p. 988.
(5) *Ibid.*, t. 21, p. 2173.



tandis que celle de la glucosazone sera :



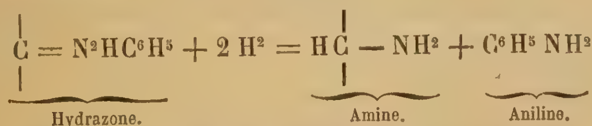
Les composés dérivant des autres matières sucrées sont constitués d'une façon analogue. On a observé que les dérivés hydraziniques des sucres naturels possèdent la propriété de dévier le plan de la lumière polarisée.

Transformation des osazones en sucres.

Ainsi que l'on voit, il est très facile de convertir, par la méthode qui vient d'être décrite, un sucre dans son hydrazone ou osazone correspondante. La réaction inverse, c'est-à-dire la mise en liberté d'un sucre, de son composé hydrazinique, offre beaucoup de difficultés que M. Fischer a cependant réussi à surmonter.

Pour décomposer les hydrazones, Fischer emploie la méthode suivante :

Lorsqu'on traite les hydrazones par de l'acide chlorhydrique froid et concentré, elles se dissolvent, et par l'échauffement, la solution laisse déposer des cristaux de chlorhydrate de phénylhydrazine, tandis que le sucre reste en solution. On peut encore décomposer les hydrazones de la façon suivante : on les les traite par de l'acide acétique et de la poudre de zinc ; sous l'influence de l'hydrogène naissant, elles se transforment en amines et aniline, suivant l'équation générale :



On transforme ensuite les amines, par l'action de l'acide azoteux, dans les dérivés hydroxylés correspondants.

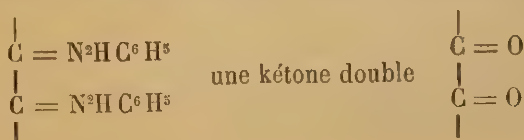
La transformation des osazones en sucres est une opération beaucoup plus délicate. La première méthode employée par Fischer était basée sur le même principe que celle qui vient d'être décrite, à savoir, réduction par l'hydrogène naissant et traitement subséquent par de l'acide azoteux de la base formée. Ainsi, par la réduction de la phénylglucosazone, on obtenait une base de la formule $C^6H^{13}NO^5$, l'isoglucosamine, laquelle, traitée par l'acide azoteux, fournissait de la lévulose.

Au moyen de la phénylhydrazine, on peut donc arriver à transformer la dextrose en lévulose. La dextrose, traitée par la phénylhydrazine, se transforme en phénylglucosazone. La glucosazone fournit, par la réduction, de l'isoglucosamine, et celle-ci se transforme en lévulose sous l'influence de l'acide azoteux.

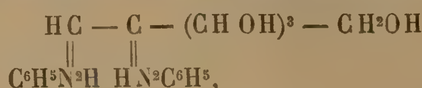
La méthode primitivement employée par Fischer pour décomposer les osazones, donne des rendements en sucre très peu satisfaisants.

La méthode suivante fournit de meilleurs résultats :

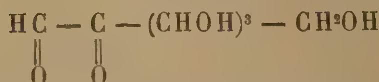
On fait dissoudre l'osazone dans de l'acide chlorhydrique fumant. Il se forme une solution rouge foncé qui, abandonnée à elle-même pendant quelque temps, laisse déposer des cristaux de chlorhydrate de phénylhydrazine. La solution renferme alors un composé qui diffère de l'osazone en ce qu'il contient à la place du groupe :



Cette méthode s'appliquant à toutes les osazones, on a donné le nom d'*osones* aux nouveaux composés deux fois kétones. Ainsi, la glucosazone ayant pour formule :



fournit une *glucosone*,



On a aussi donné à ce dernier composé le nom d'*oxyglucose*, parce qu'il peut être considéré comme un produit d'oxydation de la dextrose et de la lévulose. Cette méthode fournit un rendement beaucoup plus grand en sucre que celle décrite plus haut et s'emploie avec succès dans la transformation des autres osazones en sucres. Les sucres suivants ont été extraits de leurs osazones respectives :

La lévulose. . . . . de la glucosazone ;
La galactose. . . . de la galactosazone ;
La sorbose. . . . . de la sorbosazone ;
La lactose.. . . . . de la lactosazone ;
La maltose . . . . . de la maltosazone ;
L'arabinose. . . . . de l'arabinosazone ;
L'isaduléite. . . . . de la rhamnosazone ;
L'α-acrose.. . . . . de l'α-acrosazone.

Dans tous ces cas, la transformation s'opère très aisément. La transformation est plus difficile dans le cas d'osazones contenant moins d'oxygène, comme par exemple, l'érysthrosazone ou la glycérosazone.

Comme toutes les osazones sont converties en des osones par l'action de l'acide chlorhydrique et que ces derniers composés se rattachent immédiatement aux sucres, il est intéressant de noter qu'ils réagissent aisément avec la phénylhydrazine pour régénérer les osazones primitives. C'est ainsi que la glucozone, de même que la dextrose et la lévulose, donne de la glucosazone étant traitée par la phénylhydrazine. Comme ces sucres, la glucozone a la propriété de s'unir à l'acide chlorhydrique, et, par un traitement approprié, on peut la transformer en acide lévulinique et furfurol. Étant donné que, par la réduction, la glucozone se convertit en lévulose, on a une autre méthode, meilleure que celle décrite plus haut, pour transformer la dextrose en lévulose. Cette méthode consiste à transformer la dextrose en glucosazone, à traiter celle-ci par de l'acide chlorhydrique concentré et à réduire par de l'hydrogène naissant la glucozone obtenue. C'est là une méthode générale pour transformer toutes les matières sucrées naturelles contenant un groupe aldéhydique dans des sucres isomères renfermant un groupe kétonique.

Expériences de synthèse.

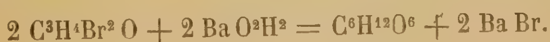
Les sucres pouvant être considérés comme des alcools aldéhydiques ou kétoniques obtenus par l'oxydation partielle des alcools hexabasiques, il était intéressant d'étudier l'action de la phénylhydrazine sur les produits d'oxydation de quelques autres alcools polybasiques, dans le but de déterminer si des composés analogues aux sucres ne se formeraient pas dans l'oxydation de ces substances. Il est connu depuis longtemps que l'oxydation de la glycérine fournit un liquide possédant la propriété de réduire la liqueur de Fehling. En oxydant de la glycérine par de l'acide azotique et traitant le produit d'oxydation par de la phénylhydrazine, Fischer a obtenu une belle osazone cristalline qui répondait à la formule $CH^2OH - CN^2HC^6H^5 - HCN^2HC^6H^5$ et était indubitablement formée par l'aldéhyde glycérique ou son composé isomère, la dioxy-

acétone. De la même manière, un composé $C^4H^6O^2(N^2HC^6H^5)^2$ a été préparé avec de l'érythrite, tandis que la dulcite a fourni un composé isomère de la glucosazone. L'étude de ces dérivés a démontré qu'ils appartenaient à la classe d'osazones, et on les a dénommés en conséquence. Ainsi, le composé fourni par la glycérose a reçu le nom de glycérosazone, et le dérivé de l'érythrite a reçu celui d'érythrosazone. Le premier est fusible à 131°, le second à 167°.

Un nouveau sucre, la *mannose*, a été obtenu, à côté de la lévulose dans l'oxydation de la mannite par l'acide azotique.

L'étude de ce sucre a montré qu'il avait la même constitution que la dextrose et que cette isomérie ne pouvait être expliquée que par l'hypothèse de Van't Hoff et Le Bel.

Les expériences préliminaires sur l'oxydation de la glycérine ont indiqué que le produit d'oxydation immédiat, la glycérose, se compose soit d'aldéhyde glycérique, soit de dioxyacétone. On a donc cherché à préparer l'aldéhyde glycérique au moyen de l'acroléine bibromée. Cette dernière a été traitée par de l'eau de baryte et un composé ayant des propriétés réductrices fortement accusées et ressemblant aux alcools aldéhydiques a été obtenu. On a tenté d'isoler cette substance, parce qu'on espérait grâce à elle arriver à la synthèse d'un sucre ; mais ce n'a été qu'à l'aide de la phénylhydrazine qu'on a pu obtenir des résultats satisfaisants. Des produits de décomposition de l'acroléine bibromée on a retiré une osazone de la série de l'hexane, répondant à la formule $C^{18}H^{22}N^4O^4$. Ce composé, nommé « acrosazone », a la plus grande ressemblance avec la glucosazone. Il fond à la même température (205°) que la glucosazone et en diffère à peine comme aspect. En même temps que l'acrosazone qui vient d'être décrite, on en a isolé une autre, fusible à une température plus basse. Pour distinguer ces deux osazones, on a donné à l'une le nom d'α-osazone, à l'autre celui de β-osazone. La similitude frappante de l'α-acrosazone et de la glucosazone indiquait que celle-là dérivait d'un composé ayant pour formule $C^6H^{12}O^6$ et que cet hydrate de charbon devait avoir été formé par le bromure d'acroléine suivant la réaction :



$$2\,C^3H^4Br^2O + 2\,BaO^2H^2 = C^6H^{12}O^6 + 2\,BaBr.$$

Pour mettre en liberté cette substance qui semblait être une matière sucrée, l'α-acrosazone a été réduite par de l'hydrogène naissant, et l'amine ainsi formée a été traitée par de l'acide azoteux. Une substance a été obtenue possédant toutes les propriétés des matières sucrées ; mais le rendement obtenu a été trop petit pour permettre l'étude complète de cette nouvelle substance.

Pour obtenir de plus grandes quantités d'α-acrosazone, on a oxydé de la glycérine par du brome en solution alcaline. Le produit d'oxydation, la glycérose, a été mélangé avec de l'alcali étendu et abandonné à lui-même pendant quatre ou cinq jours. Le but de cette opération a été d'amener la condensation des produits contenus dans la glycérose. Le liquide a été, au bout de ce temps, additionné de phénylhydrazine, et il s'est formé un précipité composé d'α-acrosazone et de β-acrosazone. L'α-acrosazone a été facilement séparée du composé β au moyen de l'éther acétique. Pour mettre en liberté le nouveau sucre, on a employé la deuxième méthode décrite plus haut et découverte dans le cours de ces recherches. L'acide chlorhydrique concentré a transformé l'α-acrosazone en un composé presque identique à la *glucozone*. Cette substance, dénommée α-acrozone, se combine, de même que la glucozone, à l'orthotoluylènediamine avec formation d'un composé cristallin et fournit de l'acide lévulinique, étant soumise à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique. Elle réagit avec la phénylhydrazine pour régénérer l'α-acrosazone primitive. Par l'échauffement à une température élevée en tube scellé, elle fournit du furfurol. De même que la glucozone se transforme par la réduction, en lévulose, de même l'α-acrozone, traitée par de l'acide acétique et de la poudre de zinc, se convertit en un composé $C^6H^{12}O^6$, l'*acrose*, qui a toutes les propriétés des sucres naturels. La réduction de la dextrose et de la lévulose par l'amalgame sodique les convertit en mannite, $C^6H^{14}O^6$; de même la réduction de l'acrose

a fourni un composé $C^6H^{14}O^6$, l'*acrite*, qui offre une grande similitude avec la mannite. La seule différence qui existe entre l'acrose, l'acrosone, l'acrosazone et l'acrite d'une part, et les dérivés correspondants de la dextrose et de la lévulose, d'autre part, c'est que les premières ne dévient pas le plan de la lumière polarisée, tandis que les derniers le dévient. Il est probable que Fischer réussira à transformer, par une fermentation zymogénique, l'acrose en un sucre optiquement actif.

L'acrose appartient indubitablement à la série des glucoses. Comme elle se forme par la polymérisation des produits d'oxydation de la glycérine, on a institué des expériences dans le but de déterminer la nature de ces produits connus sous le nom de glycérose. On a trouvé que de la glycérose à peu près pure pouvait être obtenue par l'action de la vapeur de brome sur le glycérate de plomb. On a supposé que la glycérose était composée soit d'aldéhyde glycérique, soit de dioxyacétone, soit d'un mélange de ces deux composés. Cette dernière manière de voir a été trouvée être la seule vraie; car en traitant la glycérose par de l'acide cyanhydrique, suivant la méthode de Kiliani, et saponifiant les composés formés, on a obtenu des oxyacides. L'un de ceux-ci, qui se trouvait en petite quantité, semblait être identique à l'acide érythroglucinique. L'autre, qui constituait le produit principal de la réaction, était l'acide trioxybutyrique jusque-là inconnu. Etant donné que l'acide trioxybutyrique ne pouvait être formé que par la dioxyacétone, il semble résulter de ces expériences que celle-ci constitue la principale portion de la glycérose. Le reste est fourni par l'aldéhyde glycérique.

L'acrose a aussi été préparée par une autre méthode. Boutleroff (1), Tollens (2), et plus récemment Loew (3) ont observé le fait, qu'en traitant l'aldéhyde formique par de l'eau de chaux, on obtient un produit de polymérisation qui a la puissance de réduire la liqueur de Fehling. Loew a donné à cette substance le nom de « formose ». Fischer (4) a récemment démontré que la formose est un mélange de plusieurs alcools aldéhydiques et kétoniques qui peuvent être séparés au moyen de la phénylhydrazine. Il a réussi à isoler l'α-acrosazone prouvant par là, qu'un des composés formés par la polymérisation de l'aldéhyde formique est un sucre de la série de glucoses. Ce fait paraît encore plus intéressant lorsqu'on se rappelle que l'acrose se rattache intimement aux sucres naturels — la dextrose et la lévulose — et même semble être la modification « inactive » de ces composés. En tous cas, ces expériences rendent très probable la théorie de Baeyer sur l'assimilation dans le règne végétal. Suivant cette théorie, la glucose se forme dans les plantes par la polymérisation de l'aldéhyde formique, cette dernière substance étant elle-même produite dans les feuilles par la réduction de l'acide carbonique.

HISTOIRE SCIENTIFIQUE ET INDUSTRIELLE DU NOIR D'ANILINE

Par E. NOELTING, directeur de l'École de chimie de Mulhouse (5).

L'importance du noir d'aniline en teinture et en impression ne fait qu'augmenter de jour en jour, et le nombre de publications et de brevets auxquels ce colorant a donné lieu est devenu très considérable.

Dans beaucoup de pays, l'application du noir d'aniline est entièrement libre; en France, les brevets de M. Grawitz ont la prétention de monopoliser cette industrie et ont provoqué un grand nombre de procès.

---

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, vol. 120, p. 295.
(2) *Berichte*, vol. 15, p. 1629.
(3) *Journal für praktische Chemie*, vol. 33, p. 321; vol. 34, p. 51.
(4) *Berichte*, vol. 22, p. 359.
(5) 1 vol. grand in-8° de 172 pages. Se trouve chez M. H. Struckelberger, libraire-éditeur (C. Detloff's Buchhandlung).

Il nous a semblé intéressant de réunir les documents les plus importants relatifs à l'histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline, et de soumettre par la même occasion les brevets de M. Grawitz à une discussion approfondie.

Après cet avant-propos qui justifie son intervention comme professeur dans cette question où il n'a aucun intérêt, M. Nœlting passe en revue tous les brevets pris par M. Grawitz, les commente avec une grande sagacité, et, après avoir reproduit les appréciations de divers savants sur la valeur des brevets de M. Grawitz, passe à ses propres conclusions.

Nous croyons devoir publier *in extenso* et intégralement ces deux derniers chapitres.

Appréciations de divers savants sur la valeur des brevets de M. Grawitz (page 157 du volume).

Les brevets de M. Grawitz ont donné lieu déjà à un grand nombre de discussions et de rapports.

M. Grawitz ayant intenté, en 1877, un procès en contrefaçon à MM. Wibaux-Florin et Gaydet père et fils devant le tribunal de Lille, une expertise fut confiée à MM. Ch. Violette, B. Corenwinder et J. Lacombe (1).

Ces messieurs tirent de l'étude des publications antérieures et de leurs expériences personnelles les conclusions suivantes :

« 1° Les procédés qui se trouvent décrits dans les brevets et certificats d'addition de « M. Grawitz, ayant pour objet la teinture en noir d'aniline, ne constituent pas une « invention nouvelle;

« 2° Ils ne peuvent pas être considérés comme application nouvelle des moyens « connus, susceptibles de donner des résultats ou des produits industriels. »

Les auteurs en question voient, en effet, des antériorités suffisantes pour annuler les brevets Grawitz dans les brevets de Perkin, Lightfoot, Bobœuf, Jarosson et Mueller-Pack, Jules Persoz, et dans le fait qu'avant 1874 on teignait couramment en noir d'aniline dans beaucoup d'ateliers.

A la suite de ce rapport, le tribunal de Lille annula les brevets Grawitz; mais cet arrêt fut réformé par la Cour d'appel de Douai, et une nouvelle expertise confiée à MM. de Luynes, Friedel et Jungfleisch (2).

MM. Wibaux-Florin et Gaydet père et fils remirent à la Cour de Douai un « Mémoire de réfutation (3) » très volumineux et extrêmement remarquable, tant par l'abondance des sources que par la discussion serrée des prétentions de M. Grawitz.

Ce mémoire de réfutation est, à notre avis, un travail des plus intéressant. La bibliographie du noir d'aniline jusqu'en 1879 y est relevée d'une manière extrêmement complète, et les prétentions de M. Grawitz sont réduites à leur juste valeur.

Il nous paraît presque incroyable qu'en présence de ces documents (Ce mémoire était dû à Jules Persoz, Dr Q.) le procès n'ait pas fini par la déroute complète de M. Grawitz.

S'appuyant sur des arguments selon nous irréfutables, MM. Wibaux et Gaydet réclamaient l'annulation des brevets.

MM. de Luynes, Friedel et Jungfleisch, les experts commis par la Cour de Douai, arrivent néanmoins à des conclusions tout à fait opposées, en se basant sur l'étude des antériorités et sur les expériences exécutées par eux, soit seuls, soit en commun avec les parties.

D'après eux : « Les procédés qui se trouvent décrits dans les brevets et certificats « d'addition Grawitz et qui conduisent à l'obtention directe du noir d'aniline inverdis-

(1) Rouen, imprimerie Léon Brière, 1880.
(2) Paris, typographie et lithographie Vve Renou et Maulde, 1885.
(3) Paris, imprimerie Tolmer et Ce, 1882.

« sable en teinture ou en impression constituent *une application nouvelle de moyens* « *connus, donnant un résultat industriel nouveau.*

« Les procédés ayant pour objet de fabriquer le noir d'aniline inverdissable en pâte « et en poudre et de transformer les noirs verdissables en noir inverdissable constituent « *des moyens nouveaux d'obtenir un résultat industriel connu.* »

Les experts constatent « qu'on a imprimé et teint en noir d'aniline *avant les brevets* « *Grawitz*, et qu'on a employé pour cette teinture, *avant les brevets Grawitz*, des agents « oxydants tels que sels de cuivre, chlorates alcalins, bichromate de potasse, acides, etc. » (p. 61 du Rapport de Douai).

Ils établissent aussi que le *noir inverdissable* était connu avant le 30 septembre 1874 et appartenait au domaine public (p. 134 du Rapport de Douai), et que, « pour l'obtenir, « il ne reste à breveter que des *procédés nouveaux* » (p. 136, *ibid.*).

En effet, les noirs en poudre de Perkin et de Glanzmann sont inverdissables. MM. les experts pensent que ces poudres étaient restées sans usage; nous avons montré (p. 19) qu'il n'en a pas été ainsi; qu'au contraire les noirs en poudre, préparés d'après plusieurs procédés différents, ont reçu des applications industrielles à partir de 1862.

MM. les experts reconnaissent aussi « qu'on avait décrit, et notamment M. Lauth, des « procédés pour transformer les noirs verdissables en noirs inverdissables, mais qu'il « n'avait été publié aucun procédé permettant de teindre directement, en bain plein, « ou d'imprimer du premier jet du noir d'aniline inverdissable » (p. 135 du Rapport de Douai).

Nous ferons remarquer que le noir de M. Lauth est inverdissable par lui-même, si l'on opère la teinture à chaud, que les noirs Cordillot deviennent inverdissables par vaporisage — ce qui était universellement pratiqué en 1874 (p. 51) — et que les noirs Bobœuf, Paraf-Javal, Persoz et bien d'autres, *teints à l'aide de la chaleur*, le sont également.

En examinant les antériorités, MM. les experts de Douai n'y voient rien qui soit de nature à infirmer les brevets de M. Grawitz.

Sous ce rapport, *nous ne partageons absolument pas leur avis.* Il nous semble qu'en examinant les documents que nous avons publiés dans les pages précédentes, *documents dont une partie n'était pas connue de MM. les experts*, on ne peut se soustraire à la conviction *que tout ce qui se trouve dans les brevets Grawitz, sauf quelques inepties et quelques erreurs, était connu antérieurement*, et que ces brevets sont par conséquent de nulle valeur; nous résumerons nos idées à ce sujet dans nos « Conclusions ».

Les appréciations de MM. les experts de Douai ont provoqué une surprise pénible, non seulement en France, mais encore à l'étranger, bien que dans d'autres pays les brevets Grawitz ne soient pas valables (voir la note à la page 161).

Dans la *Chemiker Zeitung* de Coethen de 1886 (nos 54, 60, 74, 80, 88), un coloriste suisse, M. Henri Schmid, discute les brevets Grawitz d'une manière approfondie; ses articles ont un intérêt tout particulier, vu la haute compétence de l'auteur dans tout ce qui touche à la teinture et l'impression, et sa position absolument désintéressée dans la question.

C'est une exécution des prétentions de M. Grawitz, faite de main de maître.

Dans une « consultation technique pour des teinturiers de France sur la valeur des brevets de M. S. Grawitz », MM. Charles Girard, L. Magnier de la Source et J. Ogier (1) se prononcent également dans le sens de l'entière nullité. Ils établissent d'une façon péremptoire que ces brevets *manquent de nouveauté*, et qu'en outre les deux premiers, no 105130 du 30 septembre 1874 et no 105554 du 3 novembre 1874 pèchent par l'*insuffisance de la description.*

Ils montrent enfin qu'en suivant les indications du brevet Bobœuf on obtient en bain plein un noir pratiquement inverdissable (2).

---

(1) Rouen, imprimerie Léon Brière, 1887.

(2) Aux conclusions de ce rapport ont adhéré MM. A.-W. Hofmann, le savant justement célèbre pou

CONCLUSIONS (Voir page 163 du volume).

Qu'il nous soit permis, en terminant, de résumer à notre tour le contenu des brevets de M. Grawitz et d'en discuter la valeur dans leur ensemble.

En 1874, l'auteur qui, à l'époque, *paraissait ignorer les principes les plus élémentaires de la teinture et de l'impression*, trouve dans les publications de Schiff et de Higgin le mot de *métal-anile*. Ce mot est à son goût, il s'en empare et il échafaude là-dessus une théorie de *noir de métal-anile* « mon noir ». Ce n'est que dans son premier brevet, du 30 septembre 1874, qu'il produit réellement non le cuivre-anile ou l'anilure de cuivre, *qui n'existe pas*, mais les sels du phénylcuprammonium. Il veut les oxyder par les chromates ou les chlorates. Mais, hélas! la réaction ne marche pas; elle ne va qu'avec les sels d'aniline, et encore mieux en présence d'un excès d'acide. Aussi abandonne-t-il *trois jours après son brevet* son perfectionnement et prend les procédés opératoires de tout le monde. Il parle toujours de *métal-anile*, il est vrai, mais en réalité il n'en a plus. Les sels de cuivre-anile ne se forment qu'avec l'*aniline libre* et les sels de cuivre; avec les *sels d'aniline*, il y a, dans certains cas, formation de sels doubles; dans d'autres, pas de réaction du tout, mais simple mélange. Les sels doubles d'aniline et de cuivre avaient été employés longtemps avant M. Grawitz, par Lightfoot entre autres (chlorhydrate d'aniline et chlorure de cuivre).

S'apercevant sans doute que son brevet n° 105130 du 30 septembre et le certificat d'addition du 3 octobre 1874, qui ne contiennent, en fait de nouveauté, que quelques erreurs et quelques procédés d'impression impraticables, étaient entachés de nullité et que leur déchéance pourrait bien être demandée, M. Grawitz prend, le 3 novembre 1874, un second brevet n° 105554 spécial à la teinture. Ici il ne demande rien moins que de se réserver *le droit exclusif, pendant quinze ans, de teindre en noir d'aniline les fibres de toute nature*. M. Grawitz a senti sans doute lui-même le ridicule de cette prétention. Si seul il avait le droit de teindre en noir d'aniline, pourquoi aurait-il pris des brevets ultérieurs?

Le noir est toujours un noir de métal-anile, mais seulement « très probablement »; il se forme en deux phases : d'abord oxydation du sel d'aniline par les sels de fer et de cuivre au maximum, puis peroxydation par le bichromate acidifié, ce qui était vieux comme le monde.

---

ses nombreux travaux sur les matières colorantes, professeur à l'Université de Berlin, correspondant de l'Institut de France; Græbe, l'inventeur de l'alizarine artificielle, professeur à l'Université de Genève; O.-N. Witt, professeur agrégé à l'École polytechnique de Berlin, bien connu par ses recherches importantes sur les matières colorantes artificielles; et Nœlting, directeur de l'École de chimie de Mulhouse.

Voici comment s'exprime M. A.-W. Hofmann :

« Le soussigné, consulté par des teinturiers de France sur la valeur des différents brevets pris par « M. Grawitz pour la production du noir d'aniline, déclare ce qui suit :

« Ayant été membre de la Commission impériale des brevets (Kaiserliches Patent-Amt), à Berlin, dès « son commencement, en 1877, jusqu'à l'année 1882, il peut affirmer que M. Samuel Grawitz, chimiste « de Paris, a demandé, sous date du 8 décembre 1877, auprès de la Commission des brevets, la conversion « de son brevet pris le 10 avril 1875, en Alsace-Lorraine, ainsi que de son certificat d'addition daté du « 26 février 1877, en un brevet valable pour l'Empire allemand, et que sa demande a été refusée dans « deux instances.

« Ce refus a été motivé par le manque de nouveauté des procédés décrits dans ces documents.

« Voici les publications antérieures qui ont été reconnues préclusives aux brevets Grawitz :

« *Wagner's Jahresberichte*, les 15 premiers volumes; en particulier, vol. 1865, p. 619; vol. 1871, « p. 775, et vol. 1872, p. 711.

« *Schuetzenberger-Schrœder*, *Farbstoffe*, Berlin, 1868, vol. 1, p. 508.

« Une demande judiciaire adressée par l'entremise de l'ambassade française à la Commission des brevets, « à Berlin, ne manquera pas d'amener une confirmation officielle des faits énoncés dans ma déclaration. »

« Berlin, 29 avril 1887.

(*Signature légalisée.*) « A.-W. Hofmann. »

Dans un deuxième certificat d'addition au premier brevet n° 105130, M. Grawitz récapitule, le 29 avril 1875, ses procédés basés sur « l'action concomitante » et revendique l'emploi d'un grand nombre de métaux.

Les procédés d'impression n'ont rien de nouveau ou sont impraticables; quant à l'exemple de teinture en deux bains, il résulte de la combinaison des procédés Kopp et Wood et Wright. C'est donc de l'histoire très ancienne. L'auteur insiste ici particulièrement sur la nécessité d'employer des bains acides, tandis qu'au début il avait revendiqué comme un progrès l'emploi de sels d'aniline basiques.

Dans tous ces brevets et certificats d'addition, il n'est toujours question que de teinture en deux bains ou par passages alternatifs; l'emploi de la chaleur n'est pas mentionné. Cependant, dans des *publications antérieures*, on avait déjà relevé le fait *que les noirs teints à chaud sont plus solides*. Nous allons voir que plus tard M. Grawitz revendiquera pour lui l'emploi de la chaleur, cet agent physique dont les teinturiers se servent journellement sans croire pour cela faire une découverte brevetable.

Les procédés brevetés par M. Grawitz jusqu'ici ne paraissent pas avoir eu le succès que leur auteur s'en promettait.

En 1875 et 1876, plusieurs brevets (Coquillion, Jeannolle) et publications (Gouillon) ont paru, touchant à des perfectionnements dans la teinture à l'aniline; aussi M. Grawitz s'empresse-t-il de prendre, le 24 août 1876, un nouveau certificat d'addition, cette fois-ci, à son deuxième brevet n° 105554, où, sous prétexte de récapitulation (prétexte extrêmement commode), il annexe pour lui ces nouveaux progrès.

C'est d'abord le bain unique, le bain plein, contenant tous les éléments de production de noir. N'osant le réclamer du premier coup, M. Grawitz commence par parler de la teinture en trois bains, comme Jarosson et Mueller-Pack, puis de la teinture en deux bains comme tout le monde, en particulier Bobœuf, Alland, Persoz, etc., etc., pour arriver enfin à la teinture en un bain unique comme Bobœuf, Paraf-Javal, Tantin et Brière, Persoz, Pinckney et Jeannolle. Il y a toujours une apparence de métal-anile, — du moins tel que l'entend M. Grawitz, — c'est-à-dire en réalité sel double d''aniline et de cuivre, mais les équivalents chimiques sont jetés par-dessus bord; pour 6 kilogrammes d'aniline, il ne prend plus que 250 grammes de bichlorure de cuivre, au lieu de 4 kilogr. 323 de $CuCl^2$ anhydre que demanderait la formule des équivalents, et à la fin de la phrase il ajoute *qu'on peut supprimer le cuivre*. Que devient alors le métal-anile? M. Grawitz s'était sans doute convaincu de son inanité, et il entre — par l'escalier de service, il est vrai — tout simplement dans les brevets Bobœuf, Paraf-Javal et Persoz.

Ce n'était pas la peine assurément de faire tant de circonvolutions pour en arriver là où un autre avait abordé onze ans plus tôt.

Cependant ce sont toujours « *ses noirs* » et l'ensemble de réactions — d'où il a élagué les inutilités de son cru — réactions connues de longue date, qui deviennent « *sa propriété* ». Il faut avouer que M. Grawitz ne manque pas de désinvolture.

Notons encore que la teinture à chaud avec les chromates est encore pour le moment, aux yeux de M. Grawitz, « délicate, et qu'il vaut mieux marcher à froid. » Il n'apprendra qu'un peu plus tard de MM. Kœchlin frères l'emploi judicieux de la chaleur.

Le brevet du 21 octobre 1876 est, pour ainsi dire, la reproduction textuelle du pli cacheté de MM. Kœchlin frères (p. 75). Ce pli cacheté contient des tours de main très ingénieux, mais, il nous semble, non brevetables; car ils sont contenus implicitement dans les brevets et publications de M. Ch. Lauth.

Les inventeurs en ont jugé ainsi; sans quoi ils auraient sans doute breveté eux-mêmes leur procédé.

Donc, même si M. Grawitz, au lieu de *s'être approprié* le procédé en question, l'avait trouvé lui-même, il n'aurait pu le faire breveter valablement.

Le certificat d'addition au deuxième brevet n° 105554, du 22 mars 1877, donne des procédés excellents et industriellement applicables; mais, après les publications antérieures, il ne contient plus rien de nouveau.

Les prétentions de M. Grawitz ont été différentes suivant les époques; au fur et à mesure qu'on lui opposait des antériorités, il a modifié ses revendications; elles se rapportent :

1° Aux noirs en poudre;
2° Aux noirs en impression;
3° Aux noirs en teinture en un, deux ou trois bains;
4° A la transformation des noirs verdissables en noirs inverdissables;
5° A la production directe des noirs inverdissables du premier jet.

Toutes ces revendications sont, d'après ce que nous avons établi dans cette étude, aussi peu justifiées les unes que les autres, et *la déchéance totale de tous les brevets Grawitz* s'impose, à notre avis, de la manière la plus absolue.

Dans des conclusions présentées, le 7 mai 1886, au tribunal de Laval, M. Grawitz, poussé dans ses derniers retranchements, déclare *qu'il ne réclame ni le principe même de la production du noir d'aniline, ni le droit exclusif de teindre toutes les matières en noir d'aniline; ni le droit exclusif d'employer, en général, tous les moyens propres à rendre un noir quelconque inverdissable, et qu'il borne sa revendication* A SES MOYENS DE PRODUCTION ET DE TEINTURE EN NOIR D'ANILINE.

Cette retraite apparente fait le plus grand honneur au talent de tacticien de M. Grawitz. Ses prétentions ont l'air si modestes maintenant; il ne réclame plus la propriété du noir d'aniline en général, mais seulement *ses propres moyens de production.*

Qui aurait le cœur assez dur pour les lui refuser? Mais qu'on prenne garde au piège! *Les moyens de production du noir de M. Grawitz se trouvent évidemment dans ses brevets;* OR, DANS CES BREVETS, IL ENGLOBE ABSOLUMENT TOUT CE QUI A ÉTÉ FAIT AVANT LUI, ET EN GÉNÉRAL TOUS LES PROCÉDÉS POSSIBLES DE PRODUCTION DU NOIR. Ainsi, tout en ayant l'air de restreindre ses prétentions, M. Grawitz ne fait que les accentuer, et, si on lui accordait ses demandes, personne ne pourrait plus faire du noir d'aniline.

Spécifiant ses revendications quant à la teinture, M. Grawitz réclame pour lui le procédé du « BAIN PLEIN ». Ce procédé consiste *à mettre en présence, dans un même bain, les éléments producteurs du noir d'aniline et la fibre à teindre, à plonger celle-ci dans ce mélange et à l'y laisser se nourrir, se charger de couleur, de telle sorte que la fibre se teint avec le noir, qui est pourtant insoluble, tout comme s'il était soluble;* il réclame comme sa propriété le procédé de la teinture en bain plein, soit qu'on la pousse jusqu'au noir inverdissable, soit qu'on l'arrête en chemin, avant d'avoir atteint le moment où le noir est chimiquement inverdissable. *C'est le fait de mettre la fibre dans un bain contenant un mélange des éléments producteurs du noir et de l'y laisser jusqu'à ce que la teinture soit montée sur la fibre qui constitue le procédé qu'il revendique.*

Cela veut dire, en d'autres termes, que M. Grawitz revendique tous les procédés possibles de la teinture en noir d'aniline, c'est son ancienne prétention, « *le droit exclusif de teindre en noir d'aniline les fibres de toute origine* » sous une forme différente.

Faisons remarquer tout d'abord que M. Grawitz interprète inexactement les phénomènes qui ont lieu lors de la teinture en bain plein. Ce n'est pas avec le noir d'aniline insoluble que se teint la fibre, comme si ce colorant était soluble. La fibre dans le bain plein, contenant par exemple sel d'aniline, acide chromique et acide, absorbe ces substances qui sont solubles, et le noir insoluble ne se forme que dans la fibre.

Ce mode de formation du noir, que M. Grawitz réclame pour lui, ne lui appartient en aucune façon; la plupart de ses prédécesseurs n'opéraient pas autrement. Tout d'abord, le bain plein, contenant tous les éléments de la production du noir, et dans lequel on plonge ensuite la fibre, se trouve indiqué par Bobœuf, Paraf-Javal, Persoz, Tantin et Brière, Coquillion, Pinckney, Jeannolle; ensuite les procédés *en plusieurs bains* sont englobés aussi par la revendication de M. Grawitz. Si, par exemple, nous plongeons, d'après un des procédés de Bobœuf, la fibre dans un bain de bichromate d'aniline et qu'on rince la fibre chargée de ce sel ensuite en eau acidulée, on réalise le bain plein tel que le définit M. Grawitz; on a en effet, dans le même bain, la fibre et tous les éléments producteurs du noir.

La revendication du bain plein en lui-même par M. Grawitz est une audacieuse tentative de monopolisation industrielle que les tribunaux se refuseront à consacrer.

D'après ce que nous venons de développer, on pourrait croire que nous contestons à M. Grawitz tout mérite. Nullement. Nous rendons pleinement justice à son talent. Arrivé un des derniers de la nombreuse pléiade des chercheurs dans le domaine du noir d'aniline, il a eu l'habileté de s'emparer des idées et des procédés de ses prédécesseurs, en les démarquant et en les faisant passer pour siens; chaque fois qu'il y a eu un nouveau progrès réalisé d'un autre côté, il a su, sous prétexte de récapitulation, le revendiquer pour lui. Tout en n'ayant rien inventé par lui-même, il a su se faire passer pour le père de la teinture en noir d'aniline; par ses élucubrations pseudo-scientifiques, il a su jeter de la poudre aux yeux de personnes chez lesquelles on était en droit de supposer plus de perspicacité, et, si bon ordre n'y est mis à temps, il finira par se constituer un monopole abusif au détriment de la fabrication française, tandis que l'étranger exploitera librement (voir la note au bas de la page 834 de ce numéro) les découvertes dont de nombreux travailleurs modestes et désintéressés ont enrichi la science et l'industrie.

EXPÉRIENCES DE COURS AVEC L'ACIDE NITRIQUE

Par Pierre Austen.

(*Chemical News*, 3 mai 1889.)

L'acide nitrique, lorsqu'il est à l'état de gaz, devient un admirable sujet d'expériences pour les cours. Un grand nombre d'expériences avec l'acide sous la forme liquide sont citées dans les ouvrages de Heumann (1) et d'autres sur la chimie expérimentale; mais je n'ai pu parvenir à trouver une description des expériences qui suivent et qui ont été faites avec l'acide gazeux.

On peut remplir un flacon avec le gaz d'acide nitrique en y mettant un peu d'acide pur et concentré, puis faisant bouillir. Cependant cette opération prend un peu de temps et n'est pas toujours satisfaisante, parce que le flacon est d'abord empli d'un brouillard; la meilleure méthode est de verser dans le flacon, de quart (2) à large ouverture, assez pour permettre l'introduction d'une cuiller à projection, un peu d'acide sulfurique concentré du commerce en quantité suffisante pour couvrir le fond du flacon à la hauteur d'un demi-pouce à peu près et d'ajouter dix ou douze grammes de nitrate de potassium. Le sel de potassium est meilleur que celui de sodium parce qu'il est moins exposé à contenir des nitrites, qui colorent le gaz par la mise en liberté de Az^2O^3.

Le nitrate doit être ajouté sous la forme de cristaux d'à peu près un quart de pouce en côté. Si on l'ajoutait en poussière, la masse se concrète et exige une série de fortes secousses pour être désagrégée. La disposition en grains grossiers sert admirablement, et par le chauffage du mélange on met l'acide à l'état gazeux promptement et régulièrement.

On suspend le flacon librement sur un support et on lui applique à nu une flamme peu étendue. Le gaz acide nitrique se dégage en grande proportion et chasse l'air du même coup. Cette opération est à faire sous une hotte, quoiqu'en produisant le chauffage avec soin il soit possible et facile de remplir le flacon et même de ne pas laisser échapper assez de gaz pour causer des désagréments.

Si l'emplissage est fait sous une hotte, le flacon et son support peuvent être mis au moment du besoin sur la table du cours; on entretient sous le flacon une chaleur suffisante pour empêcher la condensation du gaz. La solution d'acide sulfurique et bisulfate au fond du flacon est pratiquement invisible et ne gêne d'aucune manière l'exécution des expériences.

---

(1) *Anleitung zum experimentiren.*

(2) Quart de gallon.

L'acide nitrique agit dans toutes ces expériences, excepté la dernière, comme agent d'oxydation, savoir :



$$2\,AzHO^3 = H^2O + Az^2O^4 + O.$$

Il sert, par conséquent, comme source d'oxygène et sa réduction est indiquée par la formation du corps rouge Az^2O^4. La couleur foncée de ce gaz rend quelques-unes des expériences très frappantes. En fait, plusieurs d'entre elles sont dignes d'être présentées dans le développement régulier d'un cours. La température du gaz nitrique varie entre 90° et 100°. Pour donner aux phénomènes tout leur relief, les expériences peuvent être faites dans une salle en partie obscure qui, tout en permettant d'observer les détails des expériences, fait paraître les combustions avec tout leur éclat.

Bougie. — Une bougie allumée continue de brûler, en produisant une flamme brillante entourée d'un halo pâle mais large. Le peroxyde Az^2O^4, dans cette expérience comme dans toutes les autres, forme d'abord le halo tout autour de la flamme et finit ordinairement par emplir le flacon. Ce phénomène se produisant dans toutes les expériences, il n'en sera plus parlé pour les autres.

En raison de la chaleur du gaz, la bougie fond rapidement. La substance tombant goutte à goutte dans le mélange des acides sulfurique et nitrique ne tarde pas à produire une action au fond du flacon. L'expérience doit être arrêtée avant que cette action commence.

Bois.— Un éclat de bois enflammé (le mieux est de le suspendre à un fil de fer) brûle avec une grande énergie : les étincelles brûlent dans la flamme comme dans l'oxygène.

Charbon. — Il brûle avec éclat. Si l'on fait usage de charbon de liège, les scintillations dans le gaz rouge produisent un effet d'une beauté extraordinaire.

Ressort de montre en acier. — Le ressort ne doit pas avoir plus d'un millimètre et demi de large et doit être détrempé. En entourant l'extrémité avec un fil soufré, l'allumant et le plongeant rapidement dans le gaz, l'acier s'enflamme bientôt et continue de brûler avec éclat, mais sans différence bien sensible de sa combustion dans l'oxygène. En ce cas, il est bon de mettre dans le flacon une couche de sable, d'un demi-pouce d'épaisseur, pour prévenir la fracture du fond par la chute des gouttes d'oxyde de fer fondu.

Le *phosphore* brûle avec une lumière blanche d'une grande intensité comme dans l'oxygène. Il ne tarde pas à se volatiliser et emplir tout le flacon de sa flamme. Ici encore, la coloration de la lumière par le peroxyde rouge Az^2O^4 produit un effet tout spécial.

Le *sodium* prend feu sans chauffage préliminaire et brûle avec une très vive lumière jaune. Il convient d'employer un petit fragment et une capsule profonde pour éviter toute chance de chute du sodium fondu dans l'acide sulfurique, une telle circonstance étant dangereuse.

Le *magnésium* enflammé d'abord brûle avec sa lumière blanche caractéristique.

Le *cuivre*, le *zinc* et l'*antimoine* n'ont pas pu être mis en combustion.

Gaz d'éclairage. — Une flamme de gaz, sortant d'un tube de verre, introduite dans le gaz nitrique, continue de brûler avec un centre blanc brillant, entouré d'un large halo rouge. En commençant, la flamme devient musicale, puis elle dégénère en une série d'explosions faibles et rapides et enfin elle s'éteint. Le ton varie suivant la grandeur de la flamme. Après la formation d'une certaine quantité de peroxyde Az^2O^4 la flamme ne s'éteint pas, mais le ton musical ne tarde pas à disparaître.

Le *sulfure d'hydrogène* brûle avec une flamme jaune brillante. Le flacon s'emplit de vapeurs épaisses, probablement un nuage de cristaux des chambres résultant de l'action du dioxyde de soufre et de l'eau (formée par la combustion du sulfure d'hydrogène) sur le tétroxyde d'hydrogène.

L'*hydrogène* brûle avec une flamme blanche éclatante semblable à celle du gaz d'éclairage dont on vient de parler. Elle ne devient pas musicale.

Caoutchouc. — Un morceau de tube en caoutchouc noir introduit dans une cuiller à

déflagration ne tarde pas à fondre et dégage du gaz qui s'allume et brûle avec une flamme large à noyau brillant entouré d'un halo pâle. Si l'on a enflammé le caoutchouc dans l'air, il brûle avec une flamme blanche fumeuse. Lorsqu'on l'introduit allumé dans le gaz nitrique, la flamme perd entièrement sa luminosité et devient ce que nous venons de dire.

La *térébenthine* bout violemment et émet des fumées blanches qui ne tardent pas à s'enflammer avec une faible explosion puis brûlent avec une flamme lumineuse.

Le *disulfure de carbone* ne prend pas feu spontanément mais, lorsque après l'avoir enflammé on l'introduit dans le gaz nitrique, il continue de brûler avec vivacité. Il se réduit promptement en vapeurs et remplit le flacon de flammes entièrement.

Le *benzène* ne s'enflamme pas spontanément, mais lorsqu'on l'introduit enflammé il brûle doucement avec une flamme blanche.

L'*éther* s'évapore et réduit l'acide nitrique gazeux en tétroxyde Az^2O^4. Lorsqu'on l'introduit préalablement enflammé, il se volatilise promptement et remplit de flammes tout le flacon.

Gaz acide *hydrochlorique.* — Un courant de ce gaz sortant d'un tube recourbé ne produit pas de réaction et ne s'enflamme aucunement en portant une flamme au point de rencontre des deux gaz. Même en chauffant le tube au travers duquel le gaz hydrochlorique est amené, les deux corps n'entrent point en décomposition.

Le gaz acide *hydrobromique* ne peut être mis non plus en réaction ; cependant il se présente un commencement de décomposition.

Le gaz acide *hydriodique* ne peut être amené à s'enflammer. Cependant, en le faisant arriver dans le gaz nitrique, il se produit une décomposition et mise en liberté d'iode. C'est une opération difficile de régulariser le dégagement d'acide hydriodique et c'est probablement la cause de mes tâtonnements, la pression ne cessant d'être irrégulière. Hoffmann a montré (1) que l'acide nitrique fumant, tombant goutte à goutte dans une atmosphère d'acide hydriodique, produit une grande flamme rouge et un dépôt de cristaux d'iode. Je ferai de nouveaux essais d'inflammation du gaz en employant une forme d'appareil différente.

Ammoniaque. — Cette expérience demande un peu de précaution, mais elle n'est pas difficile. On fait dégager l'ammoniaque d'un flacon de six onces en chauffant un mélange de chlorure d'ammonium, de chaux éteinte et d'eau. Le flacon est attaché à un support et chauffé par une petite flamme. Le robinet de ce brûleur doit être accessible sans quitter l'expérience, parce qu'il sert à diriger le dégagement du gaz ammoniaque. Le succès de l'expérience dépend de l'introduction d'un jet bien proportionné du gaz ammoniaque. Ce gaz est introduit dans le gaz nitrique au moyen d'un tube en verre dont l'extrémité est recourbée; d'ailleurs, il est lié au flacon de dégagement par un tube en caoutchouc suffisamment long. L'orifice du tube ne doit pas être moindre d'un huitième de pouce de diamètre; un plus petit orifice s'obstrue rapidement et se bouche. Le bec du tube doit être d'environ six pouces de long, de manière à préserver le tube en caoutchouc de toute attaque par le gaz acide nitrique échappé du flacon. Le tube est saisi par une paire de pinces et abaissé dans l'ouverture du flacon.

Au moment même du mélange des gaz, il se produit un nuage épais de nitrate d'ammoniaque. Lorsque le bec est arrivé près de l'embouchure du flacon, à son niveau, on peut l'enflammer au moyen d'un rat de cave et enfoncer en même temps le bec jusqu'au centre du flacon. Si ce bec est de la grandeur voulue et si la pression n'est ni trop grande ni trop petite, l'ammoniaque s'enflamme aisément et, en l'enfonçant dans le flacon, continue de brûler avec une belle flamme jaune. Lorsque le tube est en position et la combustion régulière on peut agrandir considérablement la flamme en augmentant la chaleur sous le ballon producteur d'ammoniaque. Le dégagement doit être régulier, et pour cela la flamme sous ce ballon doit être protégée contre les courants d'air.

---

(1) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, 3, p. 658.

La flamme dans cette action est toute spéciale, elle consiste en un centre jaune avec enveloppe d'un jaune verdâtre dans une autre enveloppe d'un rouge carmin. A mesure de l'épaississement du peroxyde Az^2O^4, la flamme devient extraordinairement agréable. Les produits de la combustion sont probablement des oxydes d'azote, peut-être de l'azote libre, ce que je n'ai pourtant pu réussir à constater. C'est une expérience plus frappante que la combustion de l'ammoniaque dans un courant d'oxygène.

Cette expérience peut être exécutée dans un grand ballon d'oxygène. Pour cela, il est bon de munir le flacon d'où l'on fait dégager l'ammoniaque d'un tube de sûreté contenant de la solution d'ammoniaque pour indiquer la pression. De cette manière ou par l'emploi d'un bec large et en maniant soigneusement une pince sur le tube de dégagement en caoutchouc, on peut facilement obtenir une large flamme.

Oxyde nitrique. — Un jet d'oxyde nitrique Az^2O^2 introduit dans le gaz acide nitrique réagit sur lui : le mélange passe au rouge sur-le-champ. Probablement le produit de cette réaction est l'acide nitreux (1) :



$$Az^2O^2 + 2\,HAzO^3 = 2\,H\,AzO^2 + Az^2O^4.$$

Oxyde nitreux. — Un jet d'oxyde nitreux humide préparé en chauffant le nitrate d'ammonium refuse de s'enflammer dans le gaz acide nitrique. Par suite, j'ai été surpris d'observer la formation de nuages blancs, denses, et dont l'examen m'a fait savoir leur nature de nitrate d'ammonium. La réaction est ainsi la synthèse du nitrate d'ammonium :



$$Az^2O + 2\,H^2O + AzHO^3 = AzH^4AzO^3 + HAzO^3.$$

La molécule d'acide nitrique qui apparaît dans les deux membres de l'équation n'est pas un exemple de tautologie chimique, mais se trouve commandée parce que le résidu AzO^3 qui se montre dans la nouvelle molécule de AzH^4AzO^3 est dérivé, non de $2\,H^2O$ et A^2O, mais de $HAzO^3$; car l'eau et l'oxyde nitreux ne s'unissent pas à une chaleur modérée. Si j'interprète correctement le mécanisme de cette réaction, elle doit être représentée par le diagramme suivant :



Emploi du peroxyde d'hydrogène dans l'analyse.

Par DUNNINGTON.

(*Chemical News*, 15 février 1889.)

Le peroxyde de plomb peut être dissous très promptement par l'action de l'acide azotique étendu, mêlé de peroxyde d'hydrogène. Une moitié de l'oxygène de chaque peroxyde s'unit pour produire une effervescence d'oxygène même à froid et il en résulte la formation d'une solution de nitrate de plomb.

Dans une action similaire du peroxyde d'hydrogène, j'ai fréquemment trouvé de l'avantage à effectuer la solution d'un précipité produit par l'ammoniaque et consistant principalement en hydrates d'oxyde ferrique et d'alumine dans lequel d'ailleurs se trouvait retenu, après lavages, un peu de manganèse en Mn^2O^3. Ce dernier corps résiste à la dissolution dans l'acide étendu, et dans ces circonstances, une goutte ou deux de peroxyde d'hydrogène éclaircissent immédiatement la dissolution.

De la même manière l'oxyde de cérium ou l'oxyde de manganèse calcinés peuvent être dissous aisément à froid par les acides étendus mêlés de peroxyde d'hydrogène.

(1) L'oxyde nitrique dirigé dans l'acide nitrique concentré forme de l'acide nitreux. — Gmelin-Kraut, 6e édition, t. 1, 2e auff., 454.

EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1889

La grande industrie chimique à l'Exposition universelle de 1889

Par M. P. Kienlen, chimiste industriel.

La grosse industrie chimique dont le but est la transformation des matières brutes minérales de la Nature, en une série de produits qui deviennent à leur tour matières premières pour les industries les plus diverses, est représentée à l'Exposition universelle de 1889, dans les classes 41, 45 et 51.

La classe 41 (produits de l'exploitation des mines et de la métallurgie), comprend différentes matières premières minérales, mises en œuvre dans les fabrications dont les produits sont exposés dans la classe 45 (produits chimiques et pharmaceutiques), la classe 51 (matériel des arts chimiques, de la pharmacie et de la tannerie), nous présente des appareils, ustensiles, modèles ou dessins d'appareils usités dans ces fabrications.

Le jury, institué par décret du 29 mai 1889, est composé de la manière suivante pour les classes 45 et 51 spéciales aux arts chimiques :

CLASSE 45. — *Membres titulaires.*

MM. Boude (Frédéric), raffineur de soufre ;
Dehaynin (Félix), industriel ;
Fremy, membre de l'Institut ;
Friedel, membre de l'Institut ;
Jungfleisch, professeur à l'École de pharmacie ;
Knieder, administrateur-directeur des Établissements Malétra ;
Kolb (Jules), administrateur des Établissements Kuhlmann ;
Lequin, directeur de la fabrication des produits chimiques de la Société de Saint-Gobain ;
Lorilleux, fabricant d'encres d'imprimerie ;
Michaud, fils aîné, fabricant de savons ;
Riche (Alfred), membre de l'Académie de médecine ;
Roux (Jules), fabricant de savons ;
Scheurer-Kestner, sénateur ;
Schloesing, membre de l'Institut ;
Schutzenberger, membre de l'Institut ;
Troost, membre de l'Institut ;
Tugot aîné, fabricant de vernis.

Membres suppléants.

MM. Bonnard (de), de la maison Coignet et Cie ;
Hardy (Ernest), chef des travaux chimiques de l'Académie de médecine ;
Suillot (H.), fabricant de produits chimiques ;
Vée (Amédée), fabricant de produits pharmaceutiques.

Classe 51. — *Membres titulaires.*

MM. Bardy, directeur du laboratoire des contributions indirectes ;
Bérendorf, constructeur de machines et appareils pour tanneries ;
Deutsch (Henri), raffineur d'huiles minérales et végétales ;
Perret (Michel), administrateur de la Société anonyme de Saint-Gobain.

Membre suppléant.

M. Vincent, professeur à l'École centrale.

Pour être complète et présenter quelque intérêt au lecteur compétent, la revue d'une branche quelconque de l'industrie aux grandes expositions internationales doit nécessairement comprendre un résumé succinct de l'état actuel de cette industrie et des perfectionnements dont elle a bénéficié depuis le dernier concours.

Nous nous proposons donc d'étudier sommairement, dans les articles qui vont suivre, les progrès réalisés dans chaque fabrication spéciale de l'industrie qui nous intéresse, de passer en revue les brevets nouveaux sanctionnés par la pratique industrielle depuis la dernière décade et de résumer les essais et les efforts tentés en vue de simplifier les méthodes anciennes ou de les améliorer, tant au point de vue des rendements de la matière première, qu'à celui de l'utilisation des résidus de fabrication, but suprême auquel toute industrie doit s'appliquer.

Il faut bien l'avouer, l'Exposition actuelle fournit peu de matériaux pour une semblable étude et, en parcourant les différentes classes qui nous intéressent, le visiteur rencontrera peu de nouveautés de nature à fixer son attention.

Sauf de rares et louables exceptions, la plupart des industriels qui auraient pu rendre leur exposition très instructive, en renseignant le public intéressé sur les méthodes nouvelles employées dans leurs fabrications, l'origine des matières premières, les débouchés et prix de vente de leurs produits, la production réalisée, etc., se sont bornés à l'exhibition de flacons plus ou moins élégants, il est vrai généralement disposés avec un goût parfait, mais ne renfermant que des échantillons de produits en somme peu intéressants, tels que sels de soude, sulfates alcalins, vitriols plus ou moins bien cristallisés, chlorures décolorants, voire même de l'eau pure ou adroitement teintée, suivant les cas, pour représenter les acides bruts de fabrication ou purifiés.

Bien peu se sont aventurés à exposer des maquettes ou des dessins d'appareils nouveaux et, dans la classe 51 elle-même, en dehors du très remarquable modèle de four à décomposition de l'oxychlorure de magnésie, exposé par MM. Péchiney et Ce, le visiteur ne rencontrera guère que des ustensiles et appareils connus, et cela en fort petit nombre encore (1). A cet égard, l'Exposition de 1889 nous a paru bien inférieure à sa devancière de 1878.

Le nombre des Exposants français dans les classes relatives aux arts chimiques nous paraît aussi moins nombreux qu'en 1878. C'est ainsi que nous ne retrouvons pas au Champ de Mars, un certain nombre d'usines du midi de la France qui avaient pourtant tenu à honneur de figurer à l'exposition précédente.

Enfin, ce n'est pas sans un vif regret que l'on constatera la très modeste participation des nations étrangères. A part quelques vitrines fort clairsemées et disposées sans ordre, dans les sections anglaise, russe et belge, l'industrie chimique de l'étranger n'est pour ainsi dire pas représentée.

Suivant un ordre un peu différent de celui adopté pour les rapports publiés dans ce journal sur les dernières expositions universelles, nous allons, avant d'aborder l'étude des travaux faits dans la dernière décade, passer rapidement une revue d'ensemble des matières premières, produits fabriqués et matériel de la grosse industrie chimique exposés au Champ-de-Mars (2).

---

(1) Parmi les rares exposants qui se sont efforcés de rendre leur exposition plus attrayante par l'adjonction de modèles aux produits exposés, citons encore la Compagnie d'exploitation des minerais de Rio-Tinto, usine de l'Estaque; la Société anonyme des produits chimiques d'Haumont, Coignet et Ce, Solvay et Ce, dont l'exposition spéciale est très remarquable. Mais pourquoi ces messieurs n'ont-ils pas fait un pas de plus en faisant accompagner leurs maquettes d'une notice explicative? Tout en réservant pour le jury des explications plus détaillées, il n'y aurait pas grand inconvénient, ce nous semble, à initier le public au fonctionnement et à la production de ces appareils dont la propriété est très généralement garantie par la possession ou la licence de brevets. La Société de Saint-Gobain et la Société Malétra mettent depuis peu de jours à la disposition du public une notice extraite du catalogue général officiel présentant un résumé succinct de l'importance et de l'activité de leurs établissements en 1888.

(2) Pour les travaux antérieurs à 1878, le lecteur consultera avec fruit les rapports publiés dans le

1° MATIÈRES PREMIÈRES (1).

FRANCE ET COLONIES FRANÇAISES.

Société des manufactures de glaces et produits chimiques de Saint-Gobain. — Pyrite de Sain-Bel (près Lyon), en gros blocs, des filons tendres et durs. Teneur moyenne en soufre : 52 pour 100. Pyrite grillée utilisée comme minerai de fer et pour l'épuration du gaz d'éclairage : 93 pour 100 d'oxyde ferrique, 1 pour 100 de soufre. Plan des mines (classe 41).

Sel raffiné. Sel fin fin.

Société anonyme des Etablissements Malétra. — Sels d'Arzew (province d'Oran). Phosphates minéraux de Beauval (Somme) et de Cacérès (Espagne). Minerai de cobalt de la Nouvelle-Calédonie (2.5 — 3 pour 100 Co). Exposition des sels d'Arzew, section algérienne (province d'Oran), à l'Esplanade.

Compagnie d'exploitation des minerais de Rio-Tinto. — Pyrite de fer cuivreuse de Rio-Tinto. Lingots de cuivre et d'argent retirés des résidus.

Compagnie française des mines d'Aguas-Tenidas. — Pyrite de fer en roches, grenailles et menu. Composition moyenne : soufre, 53.15 pour 100 ; fer, 46.60 pour 100 ; arsenic, 0.02 pour 100 ; sélénium, 0,012 pour 100. Plan en relief de la mine Confesionarios (classe 41).

Solvay et Cᵉ. — Sel raffiné, sel fin fin et sel en écailles de la saline de Varangéville.

Phosphates minéraux de Spiennes et de la Somme.

Craie phosphatée de Ciply, craie grise de Mesvin (pavillon spécial).

Pechiney et Cᵉ à Salyndres. — Pyrite de Saint-Julien et du Soulier (Gard). Sel marin du salin de Giraud (Camargue). Eaux mères à 35° Baumé et produits des eaux mères. Chlorure double de magnésium et de potassium, sels mixtes, chlorure de potassium, chlorure de magnésium, sulfate de magnésie.

Daguin et Cᵉ. — Saline de Saint-Nicolas (Meurthe-et-Moselle). — Sel gemme en gros blocs. Sel égrugé et sel raffiné. Sels dénaturés pour l'agriculture.

Vue photographique des usines. Production annuelle : 80,000 tonnes (classe 41).

Compagnie des salins du Midi. — Sels marins des salins d'Aigues-Mortes et de Fos. Sels fins, mi-fins, extra-fins. Sels dénaturés pour l'agriculture. Chlorure de magnésium. Sulfates de soude et de magnésie bruts et raffinés.

Bardou-Job. — Perpignan. Sels marins des salins du Roussillon.

A. Boude et fils. — Marseille. Collection de minerais de soufre de Sicile, d'Apt (Vaucluse), d'Algérie, de Grèce, de Perse, du Japon, des Nouvelles-Hébrides. Soufre en canons, sublimé, raffiné, candi et trituré. Plan colorié et vue des usines.

Raffineries de soufre méridionales. — Marseille. Soufre brut, raffiné, en canons, sublimé, trituré. Croquis photographique d'un four à raffiner.

L. Chambon fils, à Marseille. — Soufre brut, en canons, sublimé, trituré.

Raffinerie de soufre Saint-Louis. — L. Esmieu (Marseille). Soufre brut, raffiné, en canons, sublimé, trituré, candi.

Desailly (Paul). — *Exploitation centrale des phosphates de chaux à Grand-Pré (Ardennes).* Phosphates en nodules des départements de la Meuse, Pas-de-Calais, Ardennes, Marne, Côte-d'Or, Somme. Phosphates moulus (classe 41).

Société civile du Grand-Filon, Jœsnin, Mazoyer et Cadot à Romanèche-Thorins (Saône-et-Loire). Manganèses natifs de 15 à 55 pour 100 de manganèse métal (classe 41).

Levat (Société anonyme du nickel), à Paris. — Minerais de nickel et de cobalt de la Nouvelle-Calédonie (classe 41).

Moniteur scientifique, par M. E. Kopp, sur l'Exposition de Vienne en 1872, et par M. A. Kopp, sur l'Exposition de Paris, en 1878.

(1) Sauf indication contraire, les produits exposés se trouvent dans la classe 45, galeries du Champ de Mars.

Ballande et fils, A. Desmazures, à Nouméa (Nouvelle-Calédonie). — Fer chromé (Exposition coloniale).

Descot, à Thio (Nouvelle-Calédonie). — Gros bloc de chromite (Exposition coloniale).

Ch. Dubois. — Marseille. Minerais de soufre de Sicile, de la province d'Alméria (Espagne) et de Vaucluse (classe 41).

Chamussy et Cᵉ. — Romanèche (Saône-et-Loire). Minerais de manganèse des mines de Saône-et-Loire, du Rhône et de l'Allier (classe 41).

ÉTRANGER.

Tharsis sulphur and Copper Cᵒ. — Glasgow. — Pyrite de fer cuivreuse (section anglaise).

Mines de Foldal à Lilleevedalen (Norvège). — Pyryte de fer cuivreuse. Soufre : 45-50 pour 100; cuivre, 2-3.50 pour 100 (section norvégienne).

Compagnie des salines de Antofogasta (Chili). — Caliche brut. Nitrate de soude raffiné 99.35 pour 100 de pur. Iode (parc).

Officina union de San-Francisco (Chili). — Caliches bruts et raffinés. Iode sublimé (parc).

Léopold Bernard. — Exploitation de phosphates de chaux à Mesvin, Ciply, Nouvelles et Spiennes (Belgique), Beauval (Somme) et Orvil (Pas-de-Calais). Collection de phosphates minéraux de 35 à 85 pour 100 $P^2O^8Ca^3$. Production annuelle 50,000 tonnes (section belge, galerie des machines, étage supérieur).

Société générale des phosphates de Cacérès à Aldea-Moret. — Phosphates 50-80 pour 100 $P^2O^8Ca^3$, superphosphates 20-50 pour 100 P^2O^5 soluble, acide phosphorique 20°, 30°, 40°, 50°, 60° Baumé (section espagnole).

Guillermo Meïer à Madrid. — Minerai de manganèse à 53 pour 100 de manganèse métal des mines de Carthagène (section espagnole).

Hardenpont, Maigret et Cᵉ. Société des phosphates de Saint-Symphorien et Havré, près Mons (Belgique). — Phosphates 55°-60° et 60°-65°. Production annuelle : 40 à 45,000 tonnes. Photographies des exploitations.

Société anonyme des phosphates et engrais chimiques de Ciply (Belgique). — Phosphate moulu 40°-45°, spécial pour l'agriculture. Phosphate tribasique préparé par l'épuration des craies grises. Production annuelle : 50,000 tonnes.

Salines de Roumanie. — Bel obélisque en gros blocs de sel gemme façonnés (section roumaine).

Ministère des finances, à Athènes. — Sel marin des salines de l'Etat : Naxos, Leucade, Milo, Missolonghi, etc. (section grecque).

2° PRODUITS FABBIQUÉS.

FRANCE.

Société anonyme des glaces et manufactures de Saint-Gobain. — Usines à Chauny (Aisne), Aubervilliers (Seine), Saint-Fons (Rhône), L'Oseraie (Vaucluse), Montluçon (Allier), Marennes (Charente-Inférieure), Saline d'Art-sur-Meurthe (Meurthe-et-Moselle). Exposition très complète des produits des usines.

Dans le fond de la vitrine, à droite et à gauche, se trouvent deux colonnettes, fort élégantes, de soufre en canons retiré des marcs de soude par les procédés Chance et Claus, que la compagnie de Saint-Gobain a été la première à introduire en France.

Soufre régénéré des marcs de soude, en fleur et en canons. Plaques de sélénium retiré de la pyrite. Acide sulfurique sans arsenic, au soufre régénéré, acides muriatique ordinaire et 21° blanc, nitrique pour pyrotechnie, 40° blanc, roux, acide phosphorique. Sels de soude caustique 85° et 65°, caustique blanchiment, caustique silicaté; cristaux de soude, soude caustique, lessive caustique à 40°, soude brute de Revolver.

Sel raffiné moyen et gros cristaux. Sulfate de soude pour soude, verreries et glaceries

(fabriqué dans les fours mécaniques Mactear). Sulfate de soude cristallisé. Sulfate de potasse. Sulfate de fer cristallisé et neige pour l'agriculture. Sulfate de fer peroxydé. Sulfate de cuivre. Superphosphates. Sulfure de sodium cristallisé et fondu. Bisulfite de soude. Chlorure de chaux sec et liquide (Weldon). Chlorure de chaux par le procédé Deacon. Chlorate de potasse. Eau de Javel 33° et 49°.

Société anonyme des établissements Malétra. — Usines à Petit-Quevilly et Lescures près Rouen, à Saint-Denis (Seine), à Caen (Calvados). Saline à Arzew (province d'Oran). Acides sulfurique, muriatique, nitrique, ordinaires et *purs*. Acide sulfurique monohydraté (produit nouveau).

Sels de soude caustiques et carbonatés, très blancs. Cristaux de soude. Soude caustique 60-70°. Chlorure de chaux sec et liquide (procédé Weldon). Eau de Javel 40°, 45°, 60° neutre. Superphosphates. Sulfite, bisulfite et hyposulfite de soude. Sulfate de soude anhydre et cristallisé en aiguilles. Chlorure de zinc 48° Baumé. Chlorure de manganèse cristallisé.

Sulfate de fer cristallisé et neige. Chloral en plaques et cristallisé. Sulfate de zinc en plaques et en aiguilles. Chlorure et oxymuriate d'étain. Stannate de soude.

Sels de cobalt retirés des minerais de la Nouvelle-Calédonie : oxyde de cobalt, phosphate, sulfate, nitrate de cobalt, jaune de cobalt (nitrite double de cobalt et de potassium). Sulfate de nickel. Sélénium retiré de la pyrite.

Péchiney et Cᵉ. — Usine à Salyndres (Gard); salin à Giraud (Camargue). Gisements de pyrite à Saint-Julien et au Soulier (Gard). Soufre régénéré (par quel procédé?).

Soude brute, sels de soude 90-92°; cristaux de soude, soude caustique 112°, coulée en plaquettes et en cylindres, sulfate de soude. Sulfate de cuivre.

Magnésie, chlorure de magnésium, oxychlorure de magnésium non desséché et desséché pour la production du chlore par le procédé Péchiney-Weldon.

Chlorates de potassium, de sodium, de baryum et de calcium en très beaux cristaux. Chlorure de chaux.

Produits dérivés de la bauxite : chlorure double d'aluminium et de sodium, chlorure d'aluminium anhydre; sulfate d'alumine, alumine hydratée précipitée de l'aluminate de sodium, aluminate de soude brut et raffiné; aluminium en lingots, tables et fils. Le milieu de la vitrine est occupé par un très beau tronc de pyramide en aluminium.

Sodium et potassium.

Compagnie d'exploitation des minerais de Rio-Tinto. (Marseille.) Usine de l'Estaque.

Soude brute de Revolver. Lessive caustique. Sulfate de soude par le procédé Hargreaves. Sulfates de fer et de cuivre cristallisés et en neige. Nitrate de potassium en neige. Acides sulfurique, nitrique et muriatique. Lingots de cuivre et d'argent retirés des cendres de pyrite de Rio-Tinto. Céments de cuivre et d'argent. Superphosphates.

Vue photographique de l'usine de L'Estaque, près Marseille. Disposition au 1/50 d'un atelier pour l'extraction du cuivre et de l'argent par voie humide comprenant 4 étages : lessivage, dépôt, extraction de l'argent, cémentation.

Solvay et Cᵉ. — Outre sa vitrine installée dans les galeries du Champ de Mars, section française, cette puissante compagnie nous présente une exposition spéciale très complète dans un élégant pavillon situé en dehors du palais, près du commissariat belge, le long de l'avenue de Labourdonnais.

Dans la vitrine du Champ de Mars, nous trouvons des échantillons de sels des salines de Varangéville, de carbonate de soude 98-100 pour 100 Na^2CO^3, de bicarbonate de soude et — chose particulièrement intéressante — des sels de soude caustiques, façon Leblanc, de la soude caustique et de l'acide muriatique retiré du chlorure de calcium résiduel. C'est la première fois, croyons-nous, que ces produits figurent dans une exposition comme dérivés de la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Dans le pavillon, le milieu de la salle est occupé par un fort beau plan en relief des établissements de la compagnie, à Varangéville-Dombasle (Meurthe-et-Moselle); dans le fond, on a disposé une collection fort complète des produits sodiques et autres fabriqués dans les usines de la compagnie ou travaillant avec la licence des brevets Sol-

vay : ce sont les soudières de Varangéville-Dombasle (Meurthe-et-Moselle) et Couillet (Belgique), Whylen près Bâle, les fabriques de superphosphates de Mesvin-Ciply, Spiennes et Hemixen en Belgique, les usines en association de Brunner, Mond et Ce, à Northwich et Sandbach en Angleterre, de Syracuse (État de New-York), de Beresniki et Lissitchansk en Russie, de Bernburg en Allemagne, et de Ebensee en Autriche.

Les produits sodiques, carbonate de soude, sels de soude caustiques, soude caustique, bicarbonate de soude, cristaux de soude, sont exposés en bocaux ou logés en barriques et en sacs aux marques des différentes usines.

Parmi les produits exposés autres que ceux dérivés du sel, nous remarquons des produits ammoniacaux (alcali volatil et sulfate d'ammoniaque), des phosphates minéraux de Spiennes et de la Somme, de la craie phosphatée de Ciply, des phosphates de chaux moulus, craie grise de Mesvin enrichie à 50-55, 45-50, 40-45 pour 100 $P^2O^8Ca^3$ et des superphosphates à 16-18 et 11-16 pour 100 P^2O^5.

Le pourtour de la salle est orné de tableaux, tels que photogravures reproduisant les principales usines, dessins d'appareils, diagrammes concernant le service de santé, le service des assurances du personnel, la stabilité du personnel ouvrier, le mouvement de la caisse d'épargne, etc.

Une série de rectangles en bois dont la surface est proportionnelle à la production du carbonate Solvay pendant des périodes de cinq années depuis l'origine, en 1864, jusqu'en 1888, permet de se rendre compte du développement toujours croissant de ce procédé; d'autre part, la diminution des prix de vente de la soude qui a été la conséquence directe de cette étonnante et rapide progression est figurée, pour les mêmes périodes, par une série de petits cylindres de hauteur décroissante. Enfin le même système de représentation permet de comparer d'un seul coup d'œil la production du carbonate Solvay avec celle de la soude fabriquée par les procédés Leblanc et autres pendant l'année 1888 dans le monde entier.

Deux maquettes exécutées avec le plus grand soin complètent cette belle et intéressante exposition : l'une représente un four à coke avec récupération de sous-produits; l'autre un appareil distillatoire avec caustificateur pour le traitement des eaux ammoniacales provenant de la distillation de la houille.

Daguin et Ce, à Paris. — Saline de Saint-Nicolas, soudière de la Madeleine (Meurthe-et-Moselle). — Carbonate de soude 90-92°. Cristaux de soude. Bicarbonate de soude (procédé à l'ammoniaque). Sel gemme et sels raffinés. Saumures ammoniacale et saturée.

Production annuelle : 10,000 tonnes de carbonate et 10,000 tonnes de cristaux.

Société anonyme des manufactures des produits chimiques du Nord. Établissements Kuhlmann. — Acides sulfurique, muriatique, nitrique 36° et 40°.

Sel de soude caustique 80-85°, sel de soude blanchiment, soude caustique, cristaux de soude. Sulfate de soude anhydre et cristallisé. Silicates de soude et de potasse liquide. Silicate de soude vitreux. Bisulfite de soude. Soufre régénéré (par quel procédé?) Eau oxygénée. Chlorure de baryum desséché et cristallisé. Blanc fixe sec et en pâte. Superphosphate à 15 pour 100. Sulfate de potasse. Chlorure de chaux sec et liquide. Eau de Javel. Perchlorure de fer. Chlorures de manganèse, de zinc, de calcium. Chlorures de chaux par le procédé Alsberge.

Société anonyme des usines de produits chimiques d'Hautmont, à Hautmont (Nord).

Pyrite de fer d'Espagne. Sel gemme. Phosphate de la Somme. Acides sulfurique, muriatique, nitrique.

Sels de soude blanchiment 80-85°; soude caustique 120-110 95°. Sulfate de soude 90 pour 100 et 96 pour 100, en briquettes (procédé Hargreaves). Chlorure de chaux sec.

Superphosphate 16-18 pour 100 P^2O^5 soluble; phosphate précipité 35 pour 100 P^2O^5; total dont 30 pour 100 soluble au citrate.

Engrais complet : Az, 7 pour 100; P^2O^5 sol. 8 pour 100; K^2O, 8 pour 100.

Maquette d'un four à griller les blendes et d'une batterie de cylindres de l'appareil Hargreaves. Briquettes de sulfate de soude Hargreaves transformé en carbonate par le procédé Kayser, Williams et Young. Plan de l'usine.

Société anonyme des verreries et manufactures de glaces d'Aniche (Nord). — Acides sulfurique, nitrique, muriatique. Sulfate de soude pour glaceries et verreries. Sulfate de fer. Superphosphates.

Société anonyme des produits chimiques de Saint-Denis, Paris. — Acide sulfurique 50°, 53°, 60°, 66° ord. et 66° couvert. Acide nitrique 36°, 40° et 45°. Acides purs. Sulfate de soude aiguillé. Superphosphates.

Compagnie générale des produits antiseptiques, à Paris. — Usine à Hermes (Oise). Chlorate de potasse par l'électrolyse (procédé Gall et Montlaur). Magnifiques cristaux.

Société marseillaise du sulfure de carbone (établissements Deiss), à Marseille. — Sulfure de carbone. Sulfocarbonates de potassium et de sodium. Acide sulfurique 66° exempt d'arsenic obtenu par combustion de l'hydrogène sulfuré dégagé pendant la rectification du sulfure de carbone. Soufre brut.

Pilon frères et Buffet, à Chantenay, près Nantes. — Acide sulfurique. Sulfate de fer neige et cristallisé. Sulfate d'ammoniaque. Sulfite de soude cristallisé. Bisulfite de soude. Alun de fer. Acide muriatique. Phosphate précipité d'os. Phosphate de soude et d'ammoniaque. (Colles gélatines et noirs).

E. Berthier et Cᵉ (Société des engrais contrôlés), à Aubervilliers (Seine). — Acides sulfurique des chambres et nitrique. Matières premières pour la fabrication de l'acide sulfurique. Engrais divers.

Vᵛᵉ Ch. Dècle et Cᵉ, à Rocourt (Aisne). — Produits retirés des vinasses : carbonate de potasse, 75°/80°, 80°/85°, 88°/92°, 92°/96°. Potasse hydratée cristallisée (79 pour 100 K^2CO^3, 15 pour 100 H^2O). Potasse dite de Russie. Carbonate de soude, chlorure et sulfate de potassium.

H. Levasseur (ancienne maison Tissier), au Conquet (Finistère); *A. Carof et Cᵉ*, à Ploudalmezeau; *Glaizot frères*, à Aber Wrach; *de l'Ecluse Trewoëdal frères*, à Audierne; *G. Derrien*, à Pont-l'Abbé; *Le Gloahec fils*, à Saint-Pierre-Quiberon. — Très belle exposition collective des produits retirés des varechs. Iode brut, de première sublimation et bisublimé. Iodures de potassium, de mercure et de plomb. Bromure de potassium. Sulfate de potasse. Chlorure de potassium. Soude de varech.

Isaac Holden et fils, à Croix, près Roubaix. — Produits extraits des laines brutes. Potasse de suint. Potasse raffinée. Potasse hydratée. Potasse caustique. Potasse de suint.

Porion (Eugène), à Wardrecques (Pas-de-Calais). — Produits des vinasses de betteraves. Carbonate de potasse. Sulfate de potasse raffiné et pour engrais. Chlorure de potassium pour engrais. Carbonate de soude.

Tancrède frères, à Paris. — Acide sulfurique des chambres. — Superphosphate minéral et d'os. Sulfate de cuivre et de fer. Phosphate précipité.

Coignet et Cᵉ, à Paris. — Usines à Saint-Denis et à Lyon. — Phosphore blanc. Phosphore amorphe. Phosphure de cuivre. Mélange pour la fabrication du phosphore. Superphosphate riche, 26-28 pour 100 P^2O^5. Superphosphate d'os, 17-19 pour 100. Phosphate précipité d'os (colles et gélatines). Maquette d'une batterie de fours à phosphore. Plan en relief des usines de Saint-Denis et de Lyon (échelle 0.005).

A. Labarre et Cᵉ, à Montreuil-sous-Bois. — Sulfites et bisulfites de soude et de potasse cristallisés. Bisulfite d'ammoniaque liquide. Hyposulfite de soude cristallisé. Hyposulfite d'alumine. Bisulfite de chaux cristallisé (très beaux cristaux en houppes). Bisulfite de magnésie. Bisulfite de chaux et d'alumine liquides. Bisulfite de sucrate de chaux. Sulfite de cuivre. Sulfate de zinc en aiguilles, belle cristallisation. Sulfate de cuivre. Hydrosulfites de potasse, de soude, de chaux, d'alumine (liquides).

Exposition très intéressante.

Pommier et Cᵉ, à Gennevilliers (Seine). — Alun de potasse épuré en magnifiques cristaux. Pyramide de sulfate d'alumine. Sulfate d'alumine en poudre pour papeteries. Sulfate double d'alumine et de chaux. Alumine en gelée (7-8 pour 100 Al^2O^3). Aluminate de soude liquide à 10° Baumé. Oxymuriate d'étain. Alun de potasse en poudre. Nitrate, acétate et oxalate d'alumine. Chlorhydrate d'alumine pour épaillage de la laine,

laques diverses, indigo et sulfate d'indigo, acide picrique. Très belle exposition disposée avec beaucoup de goût.

Noël et Cie, à Noyon (Oise). — Alun. Acétate d'alumine. Sulfate d'alumine. Alumine hydratée.

Usine d'Urcel (Aisne). — Alun de potasse épuré. Alun ammoniacal, très belle cristallisation. Sulfate de fer épuré et ordinaire. Le fond et les parois de la vitrine sont tapissés de grosses plaques d'alun ammoniacal en gros cristaux.

Mines de Bouxwiller (Alsace). Succursale à Laneuveville, près Nancy. — Prussiates de potasse et de soude. Cyanures rouges en superbes cristaux groupés. Cyanure de potassium. Bleu de Berlin. Bleu d'acier clair et foncé.

Camille Arnoul, à Saint-Ouen-l'Aumône. — Prussiates de potasse et de soude.

Société générale pour la fabrication de la dynamite, à Paris. — Acide sulfurique 52°. Acide nitrique 36°, 40°, 44°, 48°. Sulfate acide de soude. Sulfates de cuivre et de fer. Rouille. Pyrite de Chialemberto. Vue des usines de Paulilles et d'Ablon.

Georges Fournier, ingénieur électricien, à Paris. — Applications industrielles des résidus de piles au bichromate. Alun de chrome. Couleurs de chrome (classe 55).

P. Thibault, à Paris. — Phosphates mono, bi et tricalciques purs. Superphosphate. Phospho-guano. Noir. Guano de Mézillonès. Iode extrait des phosphates minéraux. Iodure cuivreux.

Dessin d'un appareil Michelet et Thibault pour la fabrication du superphosphate (classe 51).

Porlier (*A.*), au Perreux (Seine). — Eau oxygénée. Bioxyde de baryum. Acide fluorhydrique. Produits blanchis à l'eau oxygénée.

Cotelle (*E.*), à Ponthierry (Seine-et-Marne). Extrait d'eau de Javel.

Brequin, à Ablon (Seine-et-Oise). — Eau de Javel purifiée.

Picot (*J.*), à Paris. — Lessive phénix. Silicates de soude neutre et alcalin.

Comptoir Lyon-Alemand, Paris. — Sulfate de cuivre en fort beaux cristaux. Chlorure d'or et nitrate d'argent.

Suillot (*H.*), à Paris. Usines à Vaugirard et à Voutré (Mayenne). — Beaux cristaux de sulfate de cuivre et d'acétate de soude. Soude de varech. Iodoforme (brevet Suilliot et Raynaud).

Ch. Dubois, à Marseille. — Soufre retiré des vieilles matières épurantes du gaz et des minerais de soufre (procédé Dubois). Bleu de Prusse en poudre. Ferrocyanure de potassium.

Houzeau (*P.*) *et Cie*, à Reims. — Potasse de suint brute et raffinée. Potasse de suint caustique. Chlorures et sulfates alcalins.

Crudenaire et A. Chanut, à Paris. — Phosphates de chaux tribasique, bibasique, mielleux. Acide phosphorique pur. Acide métaphosphorique. Phosphate de soude neutre. Biphosphate de soude et de potasse. Pyrophosphate de soude. Perchlorure de fer neutre et sublimé.

ÉTRANGER.

BELGIQUE.

David et Debouche, à Moustier-sur-Sambre. — Acide sulfureux en solution 5-6° Baumé. Sulfite, bisulfite et hyposulfite de soude. Bisulfite de calcium 11-12° Baumé. Eau de Javel concentrée. Sulfure de sodium coulé, anydre. Bicarbonate de soude granulé. Phosphate de soude, 98 pour 100 de pur. Chlorure de calcium desséché et cristallisé.

Hicguet, D. Lefèvre et Cie. — Usines à Lacken, près Bruxelles et à Ribemont (Aisne). Acide nitrique 36°, 40°, 48°. Acide muriatique purifié. Sulfate de soude ordinaire et raffiné. Bisulfate de soude. Superphosphates.

Société anonyme de Vedrin, à Namur. — Usine à Risle-Saint-Marc. Acides sulfurique, nitrique 36° et 40°, muriatique ordinaire et pur. Sulfate de soude pour verreries, glaceries et bouteilles. Superphosphates. Engrais complets.

Société anonyme de glaces, verres à vitres, etc., à Bruxelles.— Usines à Saintes-Maries d'Oignies. Blende crue et grillée. Acides minéraux. Sulfate de soude. Sulfate de fer pour l'agriculture. Chlorure de chaux. Superphosphates.

Wérotte (Victor), à Liège. — Sulfate de soude. Sulfate de magnésie. Acide sulfureux en solution. Hyposulfite de soude. Bisulfite de soude 35-37° Baumé. Bisulfite de magnésie 25° Baumé. Bisulfite de chaux 15° Baumé. Sulfite de soude cristallisé. Magnésie calcinée. Hydrate de magnésie en pâte. Carbonate de magnésie.

Winssinger (Camille), à Bruxelles. Phosphate précipité 40 pour 100 P^2O^5 soluble au citrate. Plâtre phosphaté.

Tercelin, Briart, à Bascoup. — Superphosphates séchés. Superphosphates riches 45-50 pour 100 P^2O^5 soluble au citrate, 45-47 pour 100 soluble à l'eau. Engrais complet : Az,5 pour 100; P^2O^5,10 pour 100; K^2O,3 pour 100.

M. *Lambotte*, Bruxelles. — Produits chimiques à base d'étain préparés avec les déchets de fer-blanc. Chlorures stannique et stanneux. Stannate de soude et stannate de cuivre. Sel de Pinck ($SnCl^4 + 2\ AzH^4Cl$). Pourpre de Cassius. Or massif.

GRANDE-BRETAGNE.

Chance Brothers, à Birmingham. — Soufre en blocs, canons et en fleur, régénéré des marcs de soude par les procédés Chance et Claus, Sulfhydrate de calcium. Acide sulfurique sans arsenic obtenu du soufre régénéré. Carbonate de chaux régénéré des marcs.

Brunner, Mond et Cᵉ, à Northwich. — Carbonate de soude Solvay 91-92°. — Sel de soude caustique 94°. Cristaux de soude. Soude caustique. Bicarbonate de soude (procédé Mond et Jarmay). Sesquicarbonate de soude (Na^2CO^3, $NaHCO^3$, $2\ H^2O$), procédé Watts et Richard. Chlorure de chaux, procédé Mond. Sulfate d'ammoniaque. Chlorhydrate d'ammoniaque, procédé Jarmay.

Clayton, anilin C°, Manchester. — Chlorate de potasse.

Eglingtong chemical C°, Glasgow. — Très belle exposition des produits dérivés de la chromite. Acide chromique. Sesquioxyde de chrome. Magnifiques cristaux de bichromates de potasse, de soude et d'ammonium. Chromates neutres de potassium, d'ammonium et de sodium. Bichromate de soude en plaques et en poudre. Chromate de calcium, de baryum et de strontium en poudre. Sodium et potassium. Sulfate de soude. Carbonates de potasse et de soude. Briques réfractaires spéciales en minerai de chrome et bauxite.

Stevenson, Carlile et C°, à Glasgow.— Exposition complète des composés du chrome, installée dans un kiosque très élégant. Bloc de chromite. Chrome métallique à 77.55 pour 100.— Oxyde de chrome hydraté. Anhydride chromique. Trichlorure de chrome. Bichromates de potassium, de sodium, d'ammonium, de calcium, de baryum, de strontium et de magnésium. Chromates neutres de potasse et de soude. Bichromate de soude pulvérisé et fondu. Alun de chrome. Chlorochromate de potasse.

A. Wiggin et Cᵉ. Birmingham. — Sels de nickel et de cobalt.

RUSSIE.

Lepechkine (L.-V.) fils, à Ivanow-Vosnessensk.

Pyrite russe. Acides sulfurique et muriatique. Acide arsénique liquide. Arséniate de potasse. Acide stannique. Chlorures stanneux et stannique. Acétates de soude et de cuivre. Azotates de plomb et de cuivre. Sulfate de cuivre. Sulfate de soude anhydre et cristallisé. Cristaux de soude. Alun de chrome et de potasse. Superphosphates.

Compagnie de la fabrique de Tentelevo. Saint-Pétersbourg.

Alun. Sulfate d'alumine pur. Hydrate d'alumine en pâte et en poudre. Acide sulfurique. Sulfate de soude. Sulfate de fer. Chlorure de zinc. Superphosphates.

Brodsky, à Odessa. — Acides sulfurique, muriatique et nitrique. Sulfates de fer, de cuivre et de soude. Hyposulfite de soude. Alun de potasse. Nitrate de plomb.

Steinbach frères, à Moscou. Chlorate de soude. Prussiate rouge. — Aluminate de soude et alumine hydratée. Stannate et arséniate de soude.

APPAREILS ET MATÉRIEL DES ARTS CHIMIQUES (Classe 51).

La classe 51, qui n'occupe du reste qu'un emplacement fort restreint dans la galerie des machines, est extrêmement pauvre en ce qui concerne le matériel de la grosse industrie chimique.

FRANCE.

Péchiney et Ce, à Salyndres (Gard). — Maquette d'un four à décomposer l'oxychlorure de magnésie pour la production du chlore par le procédé Péchiney-Weldon. Ce modèle, dont l'exécution est très remarquable et soignée dans tous ses détails, comprend le four proprement dit et le brûleur-réchauffeur mobile.

Desmoutis et Lemaire, 56, rue Montmartre, Paris.

Appareils en platine, oblongs et circulaires pour la fabrication de l'acide sulfurique concentré à 66°. Appareil de deux cuvettes conjuguées pour production d'acide 66° couvert : 11,000 kilogrammes par 24 heures. Appareil circulaire à gradins et cloisons (brevet nouveau). Appareil oblong à gradins. Bassine système Faure et Kessler.

Augoyard-Perron, Roanne (Loire). — Bonbonnes, cuves, pièces en grès pour tours de condensation, robinets en grès pour fabriques d'acides. Cruchon de 2,140 litres pour acides.

Delaherche-Godin. — La Chapelle-aux-Pots (Oise). — Poteries diverses pour usines de produits chimiques (Exposition dans la classe 20).

Gleizal, à Bollène (Vaucluse). — Produits réfractaires pour usines de produits chimiques.

Müller (E.) et Ce, à Ivry-Fort (Seine). — Produits réfractaires pour usines de produits chimiques.

Société française de fabrication mécanique de cornues à gaz, Ivry-Port (Seine). — Briques et dalles réfractaires pour fours à pyrite, fours à moufle, etc.

Compagnie génevoise de l'industrie du gaz, Draguignan (Var). — Produits réfractaires extra-alumineux à base de bauxite blanche.

A. Goyard, Paris. — Produits réfractaires. Dalles pour fours à pyrite et à sulfate.

P. de Lachomette et Ce, Lyon-Vaise. — Produits réfractaires. Briques siliceuses, alumineuses (70 pour 100), magnésiennes (30 pour 100).

A. Charneau, Argenteuil. — Dessins de fours chauffés au gaz, avec récupérateur à air chaud pour produits chimiques.

E. Bourry, Paris. — Plans de fours gazogènes pour industries chimiques.

P. Mallet, à Paris. — Appareil pour le traitement des liquides ammoniacaux. Colonne distillatoire inobstruable.

Chevalet (L.), à Troyes. — Dessins d'appareils à fabriquer l'ammoniaque. Sulfate d'ammoniaque.

Chasles (H.), à Paris. — Essoreuses centrifuges pour produits chimiques.

Dalbouze (V.), à Paris. — Malaxeur à superphosphate. Broyeur-tamiseur pour superphosphate minéral. Broyeur pour superphosphate d'os (classe 50).

Fleury (J.-M.), à Paris. — Broyeurs à meules verticales, à ramasseur automatique et bluterie adhérente pour minerais (classe 57).

Konow (J.-W.), à Paris. — Cylindre pulvérisateur Alsing (classe 57).

Jannot (H.), à Triel. — Broyeurs-tamiseurs à meules verticales pour produits minéraux (classe 48).

Weidknecht (D.-F.), à Paris. — Concasseur-granulateur et pulvérisateur, système L. Loiseau, pour minerais de toute nature (classe 48).

ÉTRANGER.

Société anonyme des produits réfractaires et terres plastiques de Seilles-lez-Audennes (Belgique). — Poteries pour produits chimiques, produits réfractaires. Cruchon de 1600 litres pour transport d'acides. Pièces en grès pour tours de glover et tours de condensation. Bonbonnes, tuyaux, coudes et siphons. Dalles de fours à pyrite et à sulfate.

Société anonyme de produits réfractaires de Quaregnon (Belgique). — Colonnes de condensation en poterie. Briques réfractaires 97 pour 100 de silice. Pièces réfractaires diverses.

Monseu et Ce, à Haine-Saint-Pierre (Belgique). — Très belles poteries en grès vitrifié pour produits chimiques.

Mousset-Thibaut, à Boussioulx (Belgique). — Poteries en grès vitrifié.

Doulton et Ce, Londres. — Pièces de colonnes de condensation, bonbonnes, serpentins, vases à chlore, robinets en grès pour fabriques de produits chimiques.

Louis Escoyez, à Tertre (Hainaut). — Produits réfractaires divers. Briques siliceuses et alumineuses.

Vulcan Fire Brick Co, Londres. — Briques réfractaires.

Edward Brooke et Sons. — Briques siliceuses.

Allen Silica manufacturers, Londres. — Briques siliceuses.

The Clenboic Union Fire Clay, Glascow. — Produits réfractaires divers.

Moreau fils (Bruxelles). — Appareil mélangeur sans palettes, système Winssinger (modèle réduit d'un appareil employé dans la grande industrie).

Johnson, Matthey et Co, Londres. — Appareil en platine, système Delplace, composé de deux vases oblong pour concentration d'acide sulfurique à 98 pour 100 de monohydrate. Production de l'appareil : 10,000 kilogrammes par 24 heures; valeur : 80,000 francs.

Cyclone Pulveriser Co, New-York. — Appareil pulvérisateur dit « Cyclone pulvérisateur » (classe 48, section américaine).

(*La suite à la prochaine livraison.*)

L'OUTREMER VERT

Par M. le docteur J. Szilazi.

(*Liebig's Annalen der Chemie*, vol. 251, p. 97.)

Les belles recherches de J. Philipp, R. Hoffmann, K. Heumann et autres semblent avoir bien établi l'individualité chimique de l'outremer bleu. La nature de l'outremer vert est, au contraire, très peu connue. Faut-il le considérer comme une combinaison chimique définie ou comme un simple mélange de différentes espèces d'outremer? Divers chimistes sont loin d'être d'accord sur ce point. R. Hoffmann (1) est d'avis que l'outremer vert est dépourvu d'individualité chimique. De ses recherches microscopiques, il tire la conclusion que cette substance est le terme intermédiaire entre l'outremer bleu et l'outremer blanc. Heumann (2) et Guckelberger (3) constatent, au contraire, que l'outremer vert apparaît tel étant examiné au microscope, et ils arrivent à envisager comme très probable l'hypothèse de la composition constante de ce corps, hypothèse émise pour la première fois par Stolzeb (4).

(1) *Jahresb. über die Fortschritte der Chem. Technol.*, vol. 19, p. 381 ; *Annalen*, vol. 194, p. 9.
(2) *Annalen*, vol. 201, p. 285.
(3) *Ib.*, vol. 213, p. 188.
(4) *Ib.*, vol. 97, 35.

Il va de soi que, tant qu'on ne sait pas si l'outremer vert est une combinaison chimique ou un simple mélange, la « question de l'outremer » ne peut pas être résolue.

Dans le présent travail, je me suis tracé la tâche de résoudre, autant que possible, la question relative à la nature chimique de l'outremer vert. A cet effet, j'ai étudié l'action sur cette substance de différents sels métalliques.

J'ai employé pour les analyses trois sortes d'outremer. Un de ces échantillons provenait de la fabrique de Strobentz frères, à Budapest, les deux autres ont été fournis par la « Nürnberger Ultramarinfabrik ».

Les échantillons bien lavés offraient sous microscope des masses très homogènes et d'un beau vert, ne contenaient ni soufre à l'état libre, ni fer et étaient exempts d'autres impuretés.

Les analyses ont été effectuées de la façon suivante :

La substance parfaitement lavée avec de l'eau chaude et desséchée à 140° est traitée par une grande quantité d'eau et complètement décomposée ensuite par de l'acide chlorhydrique étendu. La quantité d'eau à ajouter doit être suffisamment grande pour empêcher la formation d'acide silicique gélatineux. Le liquide obtenu est rapidement filtré au moyen d'une pompe. La majeure partie de l'acide silicique finement divisé passe à travers le filtre et est éliminée de la portion filtrée par la méthode usuelle. Le résidu sur le filtre qui contient un peu d'acide silicique, et ce qu'on appelle le « résidu alumineux », est lavé avec de l'eau chaude. Pendant qu'il est encore humide, on l'introduit dans un vase de platine et l'on fait bouillir avec une solution de soude. On sépare de nouveau, par l'évaporation avec de l'acide chlorhydrique, l'acide silicique ainsi dissous, et, après avoir bien lavé le précipité, on l'ajoute à l'acide silicique séparé de la portion filtrée. Quant au « résidu alumineux », on le calcine et on pèse. On dose l'alumine et le sodium par les méthodes usuelles.

R. Hoffmann effectue le dosage du soufre total en faisant fondre l'outremer avec de la soude, du chlorate de potasse et de la soude caustique; d'autres l'oxydent avec du brome. J'ai employé la méthode de Heumann et ai procédé comme il suit :

La substance a été pesée dans un petit creuset de porcelaine qui a été introduit dans un *becherglas* (maintenu dans une position presque horizontale) de façon que l'ouverture du creuset fût fermée par le fond du gobelet. Cela fait on a lentement redressé le gobelet de telle sorte que la substance est restée couverte par le creuset. On a ensuite versé dans le gobelet une couche haute de 2 centimètres d'acide azotique fumant (1) et on l'a couvert d'un verre de montre.

La décomposition commence immédiatement, mais il ne se dégage pas une trace d'hydrogène sulfuré, ainsi que je l'ai constaté au moyen d'une feuille de papier humectée par une solution d'acétate plombique. On complète la décomposition et l'oxydation par l'échauffement au bain-marie, on décompose les azotates par de l'acide chlorhydrique, et, après l'élimination de l'acide silicique, on détermine l'acide sulfurique.

R. Hoffmann fut le premier à appeler l'attention sur le fait que l'outremer est très hygroscopique et ne perd pas complètement son eau même à 140° centigrades. A une température plus élevée, l'outremer s'altère en dégageant du soufre et fixant de l'oxygène. Il en résulte que l'eau contenue dans l'outremer ne peut pas être déterminée par calcination. Je l'ai dosée en calcinant la substance, desséchée à 140°, dans un tube à combustion dont la partie antérieure contenait du chromate de plomb sec pour absorber l'acide sulfureux. Le poids de l'eau dégagée par la substance était facile à déterminer.

Les analyses ainsi effectuées ont donné les résultats suivants :

---

(1) L'acide azotique fumant du commerce contient presque toujours de l'acide sulfurique. Pour l'épurer, je l'ai distillé sur de l'azotate d'argent. La portion distillée était complètement exempte d'acide sulfurique.

I. — *Outremer vert* (Strobentz frères).

	1	2	3	Moyenne.
	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
Eau	2.19	2.21	»	2.20
Résidu alumineux	1.90	1.70	»	1.80
Si	16.70	16.76	16.73	16.73
Al	15.97	15.82	15.94	15.92
Na	18.48	18.23	18.55	18.42
S	7.16	7.20	7.22	7.19

En soustrayant l'eau et le résidu alumineux, qui n'appartiennent aucunement à la constitution de l'outremer, et recalculant les valeurs moyennes pour 100, on obtient les nombres suivants :

	Pour 100.	Rapport atomique.		
Si	17.43	0.622	ou	2.658
Al	16.57	0.606	—	2.590
Na	19.18	0.834	—	3.564
S	7.49	0.234	—	1
O (par différence)	39.33	2.463	—	10.525
	100.00			

II. — *Outremer vert Dgg* (Nürnberg).

	1	2	Moyenne.
	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
Eau	1.18	1.23	1.20
Résidu alumineux	1.42	»	1.42
Si	17.14	17.21	17.18
Al	»	15.87	15.87
Na	18.24	18.12	18.18
S	6.92	7.02	6.97

Soustraction faite de l'eau et du résidu alumineux, on a :

	Pour 100.	Rapport atomique.		
Si	17.62	0.629	ou	2.808
Al	16.30	0.597	—	2.683
Na	18.66	0.812	—	3.633
S	7.17	0.224	—	1
O (par différence)	40.25	2.521	—	11.254
	100.00			

III. — *Outremer vert nº 1 extra* (Nürnberg).

	1	2	Moyenne.
	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
Eau	1.22	1.16	1.19
Résidu alumineux	1.41	»	1.41
Si	16.75	16.73	16.74
Al	16.15	»	16.15
Na	18.08	18.12	18.10
S	6.75	6.95	6.85

En recalculant ces nombres pour la substance exempte d'eau et d' « alumine », on obtient les résultats suivants :

	Pour 100.	Rapport atomique.
Si	17.18	0.615 ou 2.795
Al	16.57	0.607 — 2.759
Na	18.58	0.808 — 3.672
S	7.05	0.220 — 1
O (par différence)	40.62	2.538 — 11.536
	100.00	

Il est très remarquable que la composition de ces trois échantillons d'outremer provenant de différentes fabriques offre une concordance qui saute aux yeux. Ce fait seul rend probable la supposition que l'outremer vert est une combinaison chimique. Pour la vérifier expérimentalement, j'ai préparé les sels d'argent, de plomb et de zinc de l'outremer vert.

Sur l'outremer argentique.

Pour démontrer le fait que l'outremer bleu est une combinaison définie, Heumann (1) prépara, par l'échange du sodium contre des *quantités équivalentes* d'autres métaux, les outremers argentique, lithique et potassique.

A la même époque, Philipp (2) étudia l'action sur l'outremer bleu de l'azotate d'argent, mais il affirme que la solution d'azotate d'argent décompose l'outremer avec formation d'un corps jaune sale qui dégage de l'hydrogène sulfuré sous l'action de l'acide chlorhydrique étendu.

Unger (3) trouva que, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, il ne se produit aucune décomposition; la réaction donne lieu à la formation d'outremer argentique. Mais ce fut Heumann qui réussit le premier à préparer l'outremer argentique à l'état pur.

Heumann prépara également le sel argentique de l'outremer vert et constata que ce sel se distingue de celui de l'outremer bleu en ce que le chlorure de sodium peut le convertir de nouveau en outremer vert.

Pour préparer l'outremer argentique, j'ai procédé comme il suit :

J'ai chauffé à 120-125° dans un flacon Lintner 20 grammes d'outremer vert, bien lavé, ave 50 à 60 centimètres cubes d'une solution à 30 pour 100 d'azotate d'argent. Au bout de 48 heures, j'ai retiré, au moyen d'une pipette, 20 centimètres cubes de liquide et les ai remplacés par la même quantité de la solution d'azotate d'argent. J'ai répété cette opération encore une fois. J'ai continué de chauffer pendant 168 heures en maintenant jour et nuit la température à 120-125° (au moyen d'un régulateur à gaz). J'ai lavé avec de l'eau le produit de la réaction jusqu'à ce que l'eau de lavage ait cessé de contenir de l'argent. Le corps ainsi obtenu et desséché à 130-140° est d'un jaune verdâtre et se décompose sous l'action des acides sans donner naissance à de l'hydrogène sulfuré.

J'ai analysé cette substance par la méthode de Heumann en la modifiant dans ce qui suit :

Pour doser le silicium, l'argent, l'aluminium et le sodium, j'ai décomposé par de l'acide chlorhydrique fortement étendu une quantité pesée de substance. Le liquide qui surnageait le précipité noir formé a été évaporé d'abord seul, pour rendre insoluble l'acide silicique, et ensuite en présence du précipité noir. En faisant digérer la substance avec de l'acide chlorhydrique étendu, l'aluminium et le sodium pouvaient être éliminés et dosés de la façon usuelle.

Le résidu, qui contenait à côté de l'acide silicique et du « résidu alumineux » du sulfure d'argent et du chlorure d'argent, a été après dessiccation calciné dans de l'hydro-

(1) *Annalen*, vol. 199, p. 553; vol. 201, p. 262; vol. 203, p. 174.
(2) *Ibid.*, vol. 183, p. 132.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, vol. 212, p. 224 et 301.

gène, pour réduire ces deux sels, et épuisé par de l'acide azotique. La réduction et l'extraction subséquente par de l'acide azotique ont été répétées encore deux fois pour assurer la complète séparation de l'argent. L'acide silicique et le résidu alumineux ont été pesés après dessiccation et calcination, et l'argent a été dosé dans les solutions obtenues soit par titrage, soit par transformation en chlorure d'argent.

Pour doser le soufre, on a oxydé, d'après la méthode de Heumann, une quantité déterminée de substance par de l'acide azotique fumant, et, après avoir évaporé le liquide, on a fondu le résidu, dans un creuset de porcelaine, avec du carbonate de potasse. On a fait bouillir la masse obtenue avec de l'eau, on a dosé l'argent par transformation en chlorure d'argent, et dans la solution aqueuse on a précipité l'acide sulfurique. L'argent ayant déjà été dosé dans l'opération précédente, il est plus commode de procéder comme il suit :

On traite par de l'acide azotique fumant une quantité pesée de substance, on évapore et on humecte le résidu par de l'acide chlorhydrique concentré. L'argent se précipite, avec l'acide silicique, à l'état de chlorure, et dans la portion filtrée on peut facilement doser l'acide sulfurique.

Je n'ai pas dosé séparément le « résidu alumineux ». J'ai calculé sa valeur d'après le rapport qui existe dans l'outremer vert entre l'acide silicique et le « résidu alumineux ».

L'eau a été déterminée comme dans l'outremer sodique.

Dans toutes les analyses de l'outremer argentique, ainsi que dans celles des autres composés métalliques de l'outremer vert, j'ai toujours trouvé de petites quantités de sodium. Heumann constata le même fait, d'où il faut conclure que le sodium de l'outremer ne peut pas être remplacé *en totalité* par d'autres métaux. Mais, en raison de la petite quantité de ce métal retenu par le nouveau composé, et de la difficulté que l'on éprouverait à déterminer la façon dont il faut en tenir compte dans le calcul de la composition de cette substance, Heumann croit plus commode de ne pas en tenir compte du tout. J'ai donc supprimé le sodium dans le calcul des résultats analytiques définitifs, ce qui rend la valeur de l'oxygène (calculée par différence) un peu trop élevée.

Les analyses du composé argentique de l'outremer vert ont donné les résultats suivants :

	1	2	Moyenne.
	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
Eau	1.90	1.81	1.86
Résidu alumineux	0.94	0.80	0.87
Si	8.78	8.63	8.71
Al	9.40	9.42	9.41
Ag	48.82	48.79	48.81
Na	1.07	1.03	1.05
S	3.96	4.03	4.00

Après avoir soustrait les nombres représentant la teneur de la substance en eau, « résidu alumineux », supprimé celui représentant le sodium, et recalculé les résultats analytiques, on a :

	Pour 100.	Rapport atomique.		
Si	8.95	0.320	ou	2.500
Al	9.65	0.353	—	2.758
Ag	50.18	0.466	—	3.643
S	4.11	0.128	—	1
O	27.11	1.698	—	13.265
	100.00			

Sur l'outremer plombique.

L'action des sels plombiques sur l'outremer ne fut jusqu'ici étudiée que par Philipp. Mais ce chimiste se borne à constater le fait que l'outremer bleu, chauffé avec de l'azo-

tate de plomb à la température de 160 à 170° fournit un corps jaune sale qui, soumis à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, dégage de l'hydrogène sulfuré et devient blanc. Ce corps ne peut pas être de l'outremer plombique, vu que celui-ci devient noir sous l'action des acides, par suite de la formation du sulfure de plomb.

J'ai étudié l'action des sels plombiques sur l'outremer de la même manière que l'action des sels argentiques, et je suis arrivé par cette méthode à préparer de l'outremer plombique pur.

30 grammes d'outremer vert ont été chauffés à 140° environ pendant sept jours avec 45 grammes d'azotate de plomb dissous dans 100 centimètres cubes d'eau. L'action a été très lente, de telle sorte qu'au bout de sept jours la substance contenait encore 3.6 pour 100 de sodium. L'échauffement a donc été continué pendant deux jours avec une solution fraîche d'azotate de plomb. Le produit ainsi obtenu est, comme l'outremer argentique, jaune verdâtre. Sous l'action des acides, il se noircit, par suite de la formation du sulfure de plomb, et dégage de l'hydrogène sulfuré. L'acide acétique le décompose sans dégagement d'hydrogène sulfuré.

L'analyse de ce composé a été effectuée de la façon suivante :

Une quantité pesée de substance, desséchée à 140°, est oxydée avec de l'acide azotique fumant, et évaporée à siccité. On ajoute de l'eau et on filtre. La silice, le résidu alumineux et le sulfate de plomb restent sur le filtre, tandis que la portion filtrée contient du plomb, de l'aluminium et du sodium. On précipite le plomb par de l'acide sulfurique, l'aluminium par de l'ammoniaque et on dose le sodium à l'état de sulfate de soude. Le résidu composé de silice, d'alumine et de sulfate de plomb est traité par une solution de bicarbonate de soude qui fournit à la température ordinaire du carbonate de plomb et du sulfate de soude. Le résidu bien lavé est repris par de l'acide azotique et évaporé pour rendre la silice insoluble. On pèse ensemble la silice et le résidu alumineux et on calcule la valeur de celui-ci comme il a été dit plus haut.

Dans la solution obtenue dans le traitement du résidu par la solution de carbonate de soude, on dose le soufre total et la petite quantité d'acide silicique qu'elle contient d'ordinaire. On dose également la petite quantité d'acide sulfurique qui se trouve à l'état de sulfate de soude dans la solution mentionnée plus haut, et on ajoute le nombre obtenu à celui qui représente le soufre total.

De cette façon, les résultats suivants ont été obtenus :

	1 Pour 100.	2 Pour 100.	Moyenne. Pour 100.
Eau	3.93	3.99	3.96
Résidu alumineux	1.02	1.03	1.02
Si	9.58	9.51	9.55
Al	8.21	8.16	8.19
Pb	46.02	46.23	46.13
Na	0.93	1.06	1.00
S	4.06	3.94	4.00

Après avoir recalculé ces résultats comme il a été indiqué plus haut, on a :

	Pour 100.	Rapport atomique.		
Si	10.04	0.357	ou	2.725
Al	8.62	0.317	—	2.420
Pb	48.54	0.235	—	1.793 (Na 3.586)
S	4.21	0.131	—	1
O	28.59	1.786	—	10.525
	100.00			

On voit d'après ce tableau que, dans le traitement de l'outremer vert par l'azotate de plomb, le sodium est presque totalement remplacé par du plomb et que la substitution a lieu en quantités équivalentes.

Sur l'outremer zincique.

Ce fut également Philipp qui étudia le premier l'action sur l'outremer des sels de zinc. Il observa le fait que l'outremer vert, soumis à l'ébullition avec du sulfate de zinc, se boursoufle et se transforme en une masse bleue. Il trouva dans la solution une trace d'alumine et une grande quantité de sodium, tandis que l'outremer contenait du zinc. Suivant Philipp, il se produit dans ce cas deux réactions simultanées, mais distinctes : l'outremer vert se convertit, par la soustraction des éléments du sulfure de sodium, en outremer bleu lequel s'empare du zinc pour former un composé zincique. Par ses recherches quantitatives, Philipp croit avoir démontré que le zinc ne se substitue pas directement au sodium de l'outremer, mais qu'il se produit avec décomposition. Cependant, la répartition du soufre, telle qu'elle résulte du traitement de l'outremer par les acides, reste dans ce produit de décomposition la même que dans l'outremer primitif, d'où Philipp tire la conclusion que le mode dont le soufre se trouve combiné dans l'outremer n'est pas essentiel à la constitution de ce dernier.

Philipp étudia ensuite l'action, à la température de 160 à 170°, d'une solution de sulfate de zinc sur l'outremer bleu et obtint un corps blanc qui contenait une grande quantité de sodium et d'alumine exempte de zinc, d'où il conclut que, par l'action prolongée du sel de zinc, il se produit une complète décomposition de l'outremer. Plus tard (1), il trouva que l'action du sulfate de zinc n'avait lieu que *jusqu'à une certaine limite*, et que la solution de ce sel ne décomposait que le silicate qui accompagnait l'outremer et n'attaquait pas ce dernier. L'outremer vert résistait moins à l'action du sulfate de zinc et on pouvait y remplacer par du zinc une quantité de sodium un peu plus grande que dans l'outremer bleu.

J'ai étudié de la façon suivante l'action du sulfate de zinc sur l'outremer vert :

20 grammes d'outremer bien lavé et desséché à 100° ont été chauffés à 140-145° en tube fermé avec 100 centimètres cubes d'une solution à 30 pour 100 de sulfate de zinc. La masse s'est boursouflée, est devenue au bout de 20 heures bleuâtre et contenait encore 6 pour 100 de sodium. Après un nouvel échauffement pendant 30 heures, j'ai obtenu un corps blanc pur qui, bien lavé et desséché à 140°, ne contenait que 0.7 pour 100 de sodium. Le liquide ne renfermait point d'alumine. Ce produit a été analysé comme il suit :

On a traité par de l'acide azotique fumant une quantité pesée de substance desséchée à 140°, on a décomposé par de l'acide chlorhydrique les azotates formés, filtré et dosé l'acide sulfurique dans la portion filtrée. Dans une autre portion, on a dosé l'acide silicique et le résidu alumineux en traitant par de l'acide chlorhydrique et évaporant à siccité. La valeur du « résidu alumineux » a été calculée comme il a été dit plus haut. La solution chlorhydrique a été neutralisée par de la soude, traitée par de l'acide acétique et de l'acétate de soude, et le zinc a été déterminé à l'état de sulfure de zinc. La portion filtrée a été évaporée, acidulée par de l'acide chlorhydrique, et l'alumine a été précipitée par de l'ammoniaque.

Pour doser le sodium, on a décomposé par de l'acide fluorhydrique une quantité pesée de substance additionnée d'acide sulfurique, précipité le zinc et l'aluminium et séparé le sulfate de sodium.

L'eau a été déterminée comme dans les expériences précédentes.

Le composé zincique de l'outremer, desséché à 140°, a donné à l'analyse les nombres suivants :

---

(1) *Berichte*, t. 10, p, 1227.

	1	2	Moyenne.
	pour 100.	pour 100.	pour 100.
Eau	10.90	11.10	11.00
Résidu alumineux	1.51	1.56	1.53
Si	14.14	14.17	14.16
Al	11.80	11.86	11.83
Zn	19.78	19.98	19.88
Na	0.72	—	0.72
S	5.86	5.66	5.76

Après avoir recalculé ces résultats comme dans les analyses précédentes, on a :

	pour 100.	Rapport atomique.
Si	16.18	0.577 ou 2.800
Al	13.53	0.497 — 2.412
Zn	22.73	0.350 — 1.700 (Na 3.400)
S	6.58	0.206 — 1
O (par différence)	40.98	2.567 — 12.461
	100.00	

Ce composé contenait une très grande proportion d'eau qu'il ne perdait pas même par une dessiccation prolongée à 140°. Il est donc probable que cette eau appartenait à sa constitution.

La substitution du zinc au sodium s'est produite dans ce cas aussi en quantités équivalentes et était à peu près complète, tandis que Philipp ne réussit que jusqu'à un certain point à remplacer le sodium par du zinc. Aucune décomposition n'a eu ici lieu, attendu que le rapport atomique est resté dans ce composé le même que dans l'outremer primitif. Il en résulte qu'il faut envisager cette substance comme un véritable composé zincique de l'outremer.

Dans les tableaux suivants, j'ai mis en regard les résultats obtenus dans les expériences décrites plus haut :

A. — *Composition.*

100 PARTIES EN POIDS D'OUTREMER CONTIENNENT (soustraction faite de la valeur de l'eau et de celle du résidu alumineux).	Si	Al	Na	S	O
I. Outremer vert (Strobeur frères)	17.43	16.57	19.18	7.49	39.33
II. Outremer vert Dgg (Nürnberg)	17.62	16.30	18.66	7.17	40.25
III. Outremer vert extra n° 1 (Nürnberg)	17.18	16.57	18.58	7.05	40.62
IV. Outremer argentique	8.95	9.65	Ag 50.18	4.11	27.11
V. Outremer plombique	10.04	8.62	Pb 48.54	4.21	28.59
VI. Outremer zincique	16.18	13.53	Zn 22.73	6.58	40.98

B. — *Rapports atomiques.*

	Si	Al	M'	S	O
I. Outremer vert	2.658	2.590	3.564	1	10.525
II. Outremer vert Dgg	2.808	2.683	3.633	1	11.254
III. Outremer vert extra n° 1	2.795	2.759	3.672	1	11.536
IV. Outremer argentique	2.500	2.758	3.643	1	13.265
V. Outremer plombique	2.725	2.420	3.586	1	10.525
VI. Outremer zincique	2.800	2.412	3.400	1	12.461

On voit d'après ces tableaux que des échantillons d'outremer provenant de fabriques différentes ont à peu près la même composition, ce qui est peut-être l'effet du hasard. Mais ce qui est certain, c'est que, sous l'action des sels métalliques, l'outremer vert engendre de nouveaux composés qui ne se distinguent de l'outremer primitif qu'en ce qu'ils renferment, à la place du sodium, d'autres métaux. La substitution a lieu en quantités équivalentes, et le rapport atomique reste toujours le même.

Les composés métalliques de l'outremer vert peuvent être de nouveau transformés dans l'outremer primitif, et c'est là un fait qui prouve que ces composés ont la même constitution que l'outremer. Mes recherches relatives à ce sujet ne sont pas encore terminées et je ne mentionnerai que très brièvement les résultats obtenus.

Dans la conversion de l'outremer argentique en outremer vert, j'ai, en somme, suivi le procédé au moyen duquel Heumann avait obtenu la régénération de l'outremer bleu par son composé argentique. J'ai mélangé 5 grammes d'outremer argentique avec 25 grammes d'iodure de sodium et chauffé jusqu'à fusion dans un creuset couvert. Après le refroidissement, j'ai épuisé la masse obtenue avec de l'eau et une solution étendue de cyanure de potassium pour éliminer l'iodure d'argent formé. Le résidu bien lavé avec de l'eau est d'un vert clair, se comporte comme l'outremer vert et ne contient que quelques millièmes d'argent.

L'analyse de ce composé, desséché à 140°, a donné les résultats suivants :

	1	2	Moyenne.
	pour 100.	pour 100.	pour 100.
Eau	1.53	1.51	1.52
Résidu alumineux	1.76	1.77	1.77
Si	16.39	16.45	16.42
Al	15.08	15.44	15.26
Na	18.24	18.40	18.32
Ag	0.28	»	0.28
S	6.60	6.80	6.70

Si l'on soustrait les valeurs de l'eau et du résidu alumineux, on a :

	pour 100.	Rapport atomique.		
Si	16.98	0.603	ou	2.791
Al	15.78	0.577	—	2.653
Na	18.94	0.814	—	3.768
S	6.93	0.216	—	1
O (par différence)	41.37	2.585	—	11.970
	100.00			

Si l'on compare les rapports atomiques de l'outremer primitif avec ceux de l'outremer régénéré, on trouve :

	Outremer primitif	Outremer régénéré.
Si	2.658	2.791
Al	2.590	2.653
Na	3.564	3.768
S	1.000	1.000
O	10.525	11.970

Il résulte de cette expérience que la substitution de l'argent au sodium et la resubstitution de celui-ci à l'argent ne modifient pas sensiblement la constitution ni les rapports atomiques de l'outremer vert.

Mes recherches fournissent, je crois, une forte preuve en faveur de l'hypothèse que l'outremer vert est une combinaison chimique et a comme tel une composition constante. Je n'entends pas dire par là que *tous* les outremers verts ont *la même* formule

chimique. On trouve bien des sortes différentes d'outremer bleu, dont chacune peut avoir une composition différente : les outremers qui contiennent beaucoup de silice sont autrement composés que ceux qui en contiennent peu. De même, les outremers verts peuvent avoir une composition différente, mais constante.

Je me propose encore d'étudier l'action d'autres sels métalliques sur l'outremer vert et, de cette façon, j'espère pouvoir définitivement établir la constitution de ce corps.

Sur le nouveau métal *X* extrait du cobalt et du nickel.

Les auteurs de cette découverte, Gerhard, Kruss et F.-W. Schmidt, indiquent le moyen suivant pour préparer un produit contenant de grandes quantités de l'oxyde du métal x présumé nouveau (1).

On traite par le sulfhydrate d'ammoniaque le sulfure de nickel précipité du sulfate de nickel ordinaire (commercial). On obtient une liqueur brune tenant en dissolution une partie du sulfure de nickel. On décante et l'on reprend avec de nouveau sulfhydrate d'ammoniaque jaune; cette opération est renouvelée jusqu'à ce que le résidu ne cède plus rien au réactif, même après plusieurs semaines de digestion. Ce résidu contient alors une proportion beaucoup plus considérable de l'oxyde concomitant que le sel de nickel initial.

Pour purifier cet oxyde, les auteurs se basent sur sa solubilité dans les alcalins fondants qui n'attaquent pas les oxydes de cobalt ou de nickel (2).

De 50 grammes d'oxyde de nickel, on a pu extraire ainsi 1 gramme d'oxyde blanc dont voici les principaux caractères :

La solution chlorhydrique acide n'est pas troublée par l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure d'ammonium déplace un sulfure noirâtre.

L'ammoniaque produit un volumineux précipité blanc, ressemblant à celui que donnent dans les mêmes circonstances les sels de zinc ou d'aluminium : ce précipité n'est pas soluble dans un excès d'ammoniaque.

La potasse caustique étendue déplace de même l'hydrate d'oxyde blanc, *insoluble dans un excès de réactif* (différence avec l'alumine).

L'oxyde calciné, humecté de solution de cobalt se colore à la calcination en jaune clair.

L'oxyde calciné pendant longtemps au blanc se dissout rapidement et en totalité dans l'acide chlorhydrique concentré. Cette dissolution offre une nuance vert jaunâtre toute spéciale.

Le chlorure desséché et neutre se dissout dans l'eau en une liqueur incolore; en dirigeant à la surface de cette liqueur des vapeurs chlorhydriques, la nuance vert jaunâtre apparaît aussitôt et se maintient lorsque l'on étend d'eau.

Chauffé au blanc dans une atmosphère de gaz hydrogène, l'oxyde reste inaltéré.

Le métal correspondant a été obtenu par l'électrolyse du chlorure en solution aqueuse neutre.

On a pu l'obtenir aussi en réduisant le chlorure par l'hydrogène au rouge.

Il se présente en une poudre noire, brune en couche mince, aisément soluble dans les acides étendus, lorsqu'il a été préparé par l'électrolyse à froid, moins attaquable lorsqu'on le chauffe préalablement au rouge dans une atmosphère de gaz hydrogène.

Depuis la communication, dont on vient de lire le résumé, les auteurs n'ont rien ajouté à l'histoire du nouveau métal. Cette réserve leur est peut-être commandée par

---

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1889, p. 11.
(2) Voir le brevet P. A. n° 6694, *Moniteur scientifique*, juin 1889, p. 690.

cette circonstance que G. Krüss a demandé à Berlin, et vraisemblablement dans les autres capitales industrielles, une patente lui assurant la propriété des méthodes de séparation du cobalt et du nickel dans le nouvel élément (1).

A la « Chemical Society » de Londres, W. J. Russel et W.-J. Orsman-Jun ont exposé le résultat de recherches sur les spectres d'absorption des métaux fer et cobalt en solutions chlorhydriques *très concentrées*. Ils ont fait apparaître ainsi, au lieu du spectre d'absorption continue que l'on connaît à ces sels, des groupes bien marqués de bandes; or le spectre du fer offre un assez grand nombre de lignes communes avec celui du cobalt. Les auteurs ne pensent pas que cette superposition partielle puisse être attribuée à la présence du cobalt comme impureté dans le fer, car elle s'est produite constamment avec les sels de fer d'origine diverse. Aussi semble-t-il possible, si la découverte du nouvel élément annoncé par G. Krüss comme compagnon constant du cobalt et du nickel se confirme, ce même élément se retrouve, au même titre, avec le fer.

Dans le même ordre d'idées, et pour prendre date, le professeur A. Grünwald, de Prague, dont tous les physiciens connaissent les précieux travaux sur les spectres comparés de l'oxygène, de l'hydrogène et de la vapeur d'eau, a déposé aux archives de l'Académie des sciences de Vienne (2) un pli cacheté sous ce titre : « Résultat à ce jour de mes recherches sur les spectres d'absorption du cobalt et du nickel ».

A Stockholm, Nilson, en annonçant la découverte à ses collègues de l'Académie des sciences, a déjà assigné une situation provisoire au nouvel élément dans le système de Mendelejeff.

Pour compléter l'historique de l'élément x à ce jour, nous devons cependant enregistrer une étude expérimentale négative. On se rappelle que c'est en appliquant une méthode autrefois employée par Clémens Winckler à déterminer les poids équivalents Co et Ni que G. Krüss et W. Schmidt ont été mis sur la voie de leur découverte. Ils ont trouvé « qu'il est impossible de déplacer d'une solution de chlorure d'or neutre, une quantité d'or pur équivalente au cobalt ou au nickel métallique que l'on y dissout, etc. » (3). Il y a là une contradiction singulière, car Cl. Winckler est un expérimentateur de premier ordre dont les travaux sur le *germanium* peuvent être cités comme des modèles de logique et de précision expérimentale. Comme le dit ce savant, la lecture de la note de G. Krüss et W. Schmidt peut faire croire qu'il aurait fait usage, pour déterminer les poids atomiques du cobalt et du nickel, d'une méthode tout à fait impropre, et que, d'une manière générale, il aurait négligé les précautions et les soins les plus indispensables dans des recherches de cet ordre.

Winckler (4) publie les résultats de nouvelles études qu'il a faites, et il reconnaît que lorsque les métaux Co et Ni ont été obtenus par réduction de leurs oxydes sans avoir été fondus, les phénomènes particuliers signalés par G. Krüss se produisent constamment. L'or déplacé contient toujours de petites quantités de cobalt ou de nickel. Cela tient, d'après Winckler, à ce que les oxydes de Co et Ni, de quelque façon qu'ils aient été préparés, contiennent toujours une petite quantité *d'alcali* qui se retrouve dans le métal pulvérulent réduit et même dans le métal déplacé par l'électrolyse. Seul le métal pulvérulent préparé par réduction du chlorure au moyen de l'hydrogène ou le métal *fondu en régule* est exempt d'alcali et se comporte régulièrement avec le chlorure d'or neutre ou le chlorure double d'or et de sodium.

L'auteur n'a pu fixer la nature de l'alcali (ou des alcalis) qui accompagne ainsi le cobalt et le nickel dans leurs sels et oxydes. Mais il déclare bien nettement n'avoir jamais rencontré l'élément annoncé par G. Krüss et W. Schmidt.

---

(1) Voir le *Moniteur scientifique*.
(2) Séance du 14 mars 1889.
(3) *Moniteur scientifique*.
(4) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 21, p. 891.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 13 mai. — Série thionique. Action des acides sur les hyposulfites, par M. Berthelot. Après avoir dans un précédent mémoire étudié l'action des alcalis sur la série thionique, il étudie aujourd'hui l'action des acides.

« L'étude de l'action des acides sur les hyposulfites jette un jour nouveau sur la constitution des sels de la série thionique. Elle peut servir à déterminer la chaleur de neutralisation de l'acide hyposulfureux, ou, plus exactement, à fixer des limites entre lesquelles cette chaleur est comprise; car la mise en liberté de l'acide hyposulfureux déplacé par certains acides est accompagnée, d'une façon inséparable, par la décomposition même de cet acide en acide sulfureux et en soufre, décomposition dont la progression est cependant un peu plus lente et dans laquelle l'état du soufre varie suivant les circonstances; enfin l'acide sulfureux, à mesure qu'il est produit par cette décomposition, réagit sur l'acide hyposulfureux non encore décomposé, et s'y combine, en formant les acides condensés qui résultent de l'union de ces deux acides simples, c'est-à-dire les acides de la série thionique.

« Cette troisième réaction commence immédiatement, de même que les deux autres, mais elle se développe plus lentement que la décomposition de l'acide hyposulfureux, et surtout que le déplacement de cet acide par les acides forts. Les acides thioniques dissous étant d'ailleurs dissociables peu à peu en sens inverse, en présence de l'eau, les phénomènes qui se produisent résultent d'équilibres fort complexes et progressivement développés entre ces réactions contraires.

« Tels sont les résultats essentiels de l'étude nouvelle que j'ai faite de l'action des acides sur les hyposulfites, action déjà examinée par bien des observateurs, qui n'en avaient pas aperçu toute la complexité. »

— Sur l'acide mésocamphorique, par M. C. Friedel. Wreden, Jungfleisch, Haller et aujourd'hui M. Friedel sont en concurrence pour l'étude de l'acide camphorique et les transformations que subit cet acide par l'action soit de l'acide chlorhydrique ou iodhydrique, soit de la potasse. De si habiles chimistes ne peuvent tarder à se mettre d'accord. Attendons la fin.

— Sur le spectre photographique de la grande nébulueuse d'Orion. Note de M. W. Huggens.

— De la chirurgie conservatrice du pied et de l'ablation préalable de l'astragale dans les résections tibio-tarsiennes pour ostéo-arthrite suppurée. Note de M. Ollier.

— Sur une auto-intoxication d'origine rénale avec élévation de la température et dyspnée. Note de M. R. Lépine.

— M. F. Trappes, exécuteur testamentaire de Mme la baronne Jules Cloquet, informe l'Académie qu'il lui fera remettre prochainement le buste en marbre de M. Jules Cloquet, que M. J. Cloquet a légué à l'Institut par son testament.

— Sur l'étude de la dilatation linéaire des corps solides aux températures élevées. Note de M. Ponchon.

— Sur la mesure directe du retard qui se produit par la réflexion des ondes lumineuses. Note de M. A. Potier, présentée par M. A. Cornu.

— De l'influence du magnétisme terrestre sur la polarisation atmosphérique. Note de M. Henri Becquerel. « On admettait depuis Arago que le plan de polarisation de la lumière, envoyée par l'atmosphère dans une direction quelconque, passait toujours par le centre du soleil. Dans un mémoire (1), publié il y a plusieurs années, j'ai montré :

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. 19, 1880.

1° que, par un ciel sans nuages, le plan de polarisation ne coïncide pas généralement avec le plan théorique (plan du soleil), et que l'angle des deux plans varie périodiquement dans le cours d'une journée; 2° que le plan de polarisation et le plan du soleil doivent coïncider quand ce dernier est vertical; mais qu'à ce moment, si l'on vise une région voisine de l'horizon et du méridien magnétique, le plan de polarisation est dévié d'un petit angle dans le sens qui correspond à la rotation du plan de polarisation d'un rayon lumineux traversant une colonne d'air soumise à l'influence magnétique de la terre.

« Les considérations qui suivent rendent compte non seulement du sens, mais encore de la grandeur de la rotation et montrent comment cette manifestation du magnétisme terrestre se rattache aux questions les plus intéressantes de la physique du globe. . . .

« En résumé, les considérations qui précèdent démontrent que la rotation observée est due à l'influence du magnétisme terrestre sur l'atmosphère, comme je l'avais annoncé au moment où je l'ai observée pour la première fois, et elles appellent, sur des questions importantes de la physique du globe de nouvelles recherches dont je poursuis l'étude en ce moment. »

— Nécessité d'une correction d'humidité dans certaines installations de magnétomètre. Note de M. Em. Marchand, présentée par M. Mascart.

« Les mesures faites à l'observatoire de Lyon, en vue de déterminer les valeurs absolues des éléments du magnétisme terrestre, nous ont conduit à reconnaître que l'humidité relative de la salle avait une influence notable sur les indications du bifilaire enregistreur de notre magnétomètre.

« Cette circonstance permet d'expliquer la corrélation que l'on a cru constater quelquefois entre les variations du magnétisme et celles des éléments météorologiques, en particulier de la direction du vent; elle rend compte également de la différence qui se manifeste entre les valeurs obtenues pour le coefficient de température suivant que l'on échauffe l'aimant seul ou la salle d'expériences.

« On doit donc s'assurer que les magnétomètres bifilaires ne sont soumis qu'à de très faibles variations d'humidité relative ou tenir compte de ces variations. Dans ce cas, il serait avantageux de placer, à côté du bifilaire, un hygromètre construit avec la même soie que la suspension du barreau. »

— Sur l'étude de la conductibilité des dissolutions salines appliquée aux problèmes de mécanique chimique. Sels acides, par M. P. Chronstchoff.

— Action de l'air sur le carbonate de manganèse. Cette action peut-elle donner naissance à quelques-uns des bioxydes de manganèse naturels? Note de M. A. Gorgeu, présentée par M. Friedel. « L'hypothèse qui attribue la formation d'un certain nombre de minerais de manganèse à l'altération du carbonate manganeux a été émise, en 1882, par M. Boussingault, et en 1885 par M. Dieulafait.

« M. Boussingault, dans ses conclusions au sujet de l'action que l'air libre ou dissous exerce sur le carbonate de manganèse en diverses circonstances, après expulsion de l'acide carbonique qui le tenait en dissolution, ne fixe pas la nature du suroxyde formé; d'après ce savant, le résultat de cette oxydation serait du bioxyde ou du sesquioxyde.

« M. Dieulafait est plus affirmatif; il admet que le terme ultime de l'oxydation du carbonate de manganèse opérée par l'air, au sein des eaux naturelles et sans obstacles, est le bioxyde de manganèse.

« Amené par la suite de mes travaux à l'examen des produits d'oxydation auxquels peut donner naissance l'action de l'air sur le carbonate manganeux, je me suis proposé de rechercher jusqu'à quel point les résultats de l'expérience étaient de nature à appuyer les suppositions de M. Boussingault ou les conclusions plus explicites de M. Dieulafait. »

A la suite des expériences qu'il a continué de faire pour éclairer cette question intéressante, l'auteur termine ainsi :

« La conclusion de ce travail, en ce qui concerne les suroxydes naturels, me paraît être la suivante :

« L'expérience semblant démontrer qu'à la température ordinaire le carbonate ou le protoxyde de manganèse ne peuvent absorber, au contact de l'air ou de l'eau aérée, une quantité d'oxygène supérieure à celle que contient le composé MnO^2MnO, il ne sera permis d'admettre que, dans la nature, le carbonate de manganèse, déposé de ses dissolutions carboniques, puisse donner naissance à des dépôts de bioxyde de manganèse que lorsque l'on aura fourni à l'appui de cette hypothèse des analyses de dépôts résultant certainement de la décomposition du carbonate manganeux. Je n'ai encore vu citer aucune analyse de ce genre dans les publications scientifiques. »

— Sur le chlorure platinique. Note de M. L. Pigeon, présentée par M. Troost.

— Sur quelques combinaisons du bioxyde d'azote et de l'hypoazotide, avec des chlorures anhydres. Note de M. A. Besson, présentée par M. Troost.

— Sur la solubilité des sels. Réponse à M. Le Chatelier. Note de M. H.-W. Bukhuis Roozeboom, présentée par M. Friedel.

— Sur la solubilité des sels. Nouvelle réponse de M. H. Le Chatelier.

— Action du borax sur les alcools polyatomiques. Note de M. Aug. Lambert.

« M. Daniel Klein a le premier signalé la réaction fortement acide que prend la mannite quand on ajoute à sa solution concentrée une petite quantité d'acide borique ou d'un biborate. La glycérine, l'érythrite, la dextrose, la lévulose et la galactose se comportent comme la mannite, tandis que les polyglucosides et la quercite ne réagissent pas sur le borax (*Bulletin de la Société chimique* et *Journal de pharmacie et de chimie*, 1878).

« Après avoir vérifié l'exactitude de ces faits, j'ai expérimenté l'action du borax sur quelques autres alcools polyatomiques : j'ai reconnu que le glycol éthylénique, l'arabite, l'arabinose, la dulcite, la mannitane et probablement la sorbite sont capables de former, comme la mannite, des acides boro-conjugués, mais que l'inosite, de même que la quercite, ne devient pas acide au contact du borax.

« Il est à remarquer que la quercite et l'inosite ont, d'après M. Maquenne, une structure moléculaire toute différente de celle des autres alcools : leurs carbones forment une chaîne fermée, comme dans la série aromatique, et ni l'un ni l'autre ne possède la fonction alcoolique primaire. Les autres alcools polyatomiques (et notamment la mannitane isomère de la quercite et les glucoses isomères de l'inosite) sont au moins une fois alcools primaires.

« On peut donc conclure de ces observations :

« 1° Que tous les alcools polyatomiques possédant la fonction primaire, et ceux-là seulement, se combinent à l'acide borique pour donner naissance à des acides conjugués énergiques, capables de décomposer les carbonates, mais se dissociant lorsqu'on étend leur solution;

« 2° Que les polyglucosides (saccharose, lactose, etc.) ne renferment pas de groupes alcooliques primaires, et qu'ils doivent, par conséquent, avoir une constitution moléculaire analogue à celle de l'inosite et de la quercite, c'est-à-dire que la chaîne de leurs carbones est probablement fermée. »

— Action du borax sur les phénols polyatomiques. Note de M. Aug. Lambert.

« Lorsqu'à une solution concentrée de pyrogallol on ajoute une petite quantité de borax, ce sel est décomposé : il se forme du monoborate de soude et un acide boro-conjugué capable de donner au tournesol la teinte pelure d'oignon et de décomposer les carbonates. Le pyrogallol agit donc sur le borax exactement comme le font la glycérine et les mannites.

« La pyrocatéchine, les gallates et les tannates alcalins prennent également une réaction acide au contact du biborate de soude; tandis que ce sel n'exerce pas d'action sensible sur l'orcine, la résorcine et l'hydroquinone. Il est probable qu'il existe une relation

entre la constitution moléculaire des phénols et leur mode d'action sur le borax, mais on ne pourra l'établir qu'après de nombreuses expériences.

« Pour le moment, je ferai seulement remarquer que les phénols polyatomiques capables de former des acides boro-conjugués renferment tous deux groupes phénoliques contigus, c'est-à-dire appartiennent à l'orthosérie, tandis que ceux qui ne donnent pas de composés acides en présence du borax appartiennent aux séries méta ou para. Ainsi, parmi les trois dioxybenzols, la pyrocatéchine, ou orthodioxybenzol, réagit sur le borax, et non ses deux isomères, la résorcine et l'hydroquinone. »

— Étude sur la richesse en gluten du blé, par MM. E. Gatellier et L'Hote. Suite. Voir le nº précédent, juin, p. 716. Voici la conclusion de cette nouvelle note :

« Il n'y a aucune relation entre le rendement d'une espèce et sa richesse. Ce n'est pas comme pour la betterave à sucre dont la richesse saccharine ne se concilie pas avec un poids élevé de récolte à l'hectare.

« Rien n'indique donc qu'il n'est pas possible d'obtenir à la fois le rendement en poids et la richesse en gluten ou blé. »

— Sur la morphologie et la position systématique des épicarides de la famille des *dajidæ*. Note de MM. A. Giard et J. Bonnier.

— Sur la structure et la métamorphose de la larve de la *flustrelle hispida* (briozoaire cténostorme). Note de M. Henri Prouho, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Parasitisme accidentel sur l'homme du *tyroglyphus farinæ*. Note de M. R. Moniez.

— Altération remarquable du fer météorique de San-Francisco del Mezquital. Note de M. Stanislas Meunier.

— M. Sarrau présente le « Traité d'électricité et de magnétisme », par Maxwell, de la part de M. Seligmann, lui, son traducteur ; MM. Cornu, Potier, Sarrau, ses annotateurs, et MM. Gauthiers-Villars et fils, éditeurs.

Cette publication sera sans doute bien accueillie du monde savant; car, bien que l'on possédât déjà l'excellent Traité de MM. Mascart et Joubert, il était à désirer que les physiciens et les ingénieurs électriciens fussent mis à même d'étudier, dans l'œuvre originale de l'illustre physicien anglais, les principes et les méthodes qui ont si profondément transformé la théorie de l'électricité. M. Gauthier-Villars a entrepris cette publication avec son zèle et son désintéressement habituels; il a ainsi ajouté aux services déjà si nombreux qu'il a rendus à la science.

— M. Georges Guéroult adresse, par l'entremise de M. Lippmann, la note suivante : « Sur un moyen d'emmagasiner les gestes et les jeux de physionomie. »

« Une personne parle devant le phonographe de M. Edison. Elle fait, en parlant, des gestes et des mouvements de physionomie. Par le système qui suit, je crois qu'il sera possible d'emmagasiner ces gestes et ces mouvements, de façon à pouvoir les reproduire plus tard en correspondance exacte avec les paroles prononcées, et même à pouvoir les transmettre à distance.

« Je suppose qu'au moment où le cylindre du phonographe commence à tourner on prenne, de la personne qui parle, des photographies *instantanées*, à intervalles égaux d'un dixième de seconde chacun. Si la révolution du cylindre s'opère en trente secondes, par exemple, on aura 300 photographies. Une fois développées, on les dispose sur un phénakisticope faisant lui-même sa révolution en trente secondes; les photographies passant successivement devant l'œil de l'observateur avec une vitesse d'un dixième de seconde, l'appareil reproduira tous les mouvements de la personne en vertu du principe de la persistance des impressions de la rétine, et, comme il n'y a pas de syllabe qui, pour être prononcée, demande moins d'un dixième de seconde, les gestes et les jeux de physionomie suivront exactement le mouvement de la parole reproduite dans le phonographe. Il sera donc possible, pour un acteur ou un orateur par exemple, de reproduire au bout d'un temps quelconque le texte et *l'action* d'un discours. »

A 4 heures et demie, l'Académie se forme en comité secret.

— Séance du 20 mai. — Sur l'origine tellurique des raies de l'oxygène dans le spectre solaire, par M. J. Janssen.

« M. Eiffel ayant mis très obligeamment la tour du Champ de Mars à ma disposition pour les expériences et observations que je voudrais y instituer, j'ai eu la pensée de profiter de la source si puissante de lumière qui vient d'y être installée pour certaines études du spectre tellurique et, en particulier celle qui se rapporte à l'origine des raies du spectre de l'oxygène dans le spectre solaire.

« Nous savons aujourd'hui qu'il existe dans le spectre solaire plusieurs groupes de raies qui sont dues à l'oxygène que contient notre atmosphère; mais on peut se demander si ces groupes sont dus exclusivement à l'action de notre atmosphère et si l'atmosphère solaire n'y entre pour rien, ou bien si leur origine est double; en un mot, si elles sont purement telluriques ou telluro-solaires.

« Pour résoudre cette question, on peut recourir à un certain nombre de méthodes.

« Une des plus sûres est celle de la vibration, dont l'origine remonte à la belle conception de M. Fizeau et qui a été appliquée par M. Thollon et perfectionnée par M. Cornu.

« Elle paraît d'une application assez difficile dans le cas présent.

« On peut aussi observer la diminution d'intensité que subissent les groupes à mesure qu'on s'élève dans l'atmosphère et, par des comparaisons aussi soignées que possible, et surtout par la grande pratique des observations, juger si la diminution d'intensité des raies permet de conclure à leur disparition complète aux limites de l'atmosphère. C'est la méthode employée dans la dernière expédition au massif du mont Blanc (Grands-Mulets).

« On peut encore procéder par une comparaison d'égalité en installant une puissante lumière à spectre continu à une distance de l'analyseur qui soit telle, que l'épaisseur atmosphérique traversée représente l'action de l'atmosphère terrestre sur les rayons solaires aux environs du zénith.

« Or cette dernière circonstance s'est très heureusement trouvée réalisée par les situations respectives de la la tour Eiffel et de l'observatoire de Meudon.

« La tour est à une distance de l'observatoire d'environ 7,700 mètres, qui représente à peu près l'épaisseur d'une atmosphère ayant même poids que l'atmosphère terrestre et une densité uniforme et égale à celle de la couche atmosphérique voisine du sol.

« En outre, la puissance considérable de l'appareil lumineux installé actuellement au sommet de la tour permettait l'emploi de l'instrument qui m'avait servi à Meudon et aux Grands-Mulets pour le soleil.

« J'ai néanmoins fait usage d'une lentille collectrice devant la fente, afin d'amener le spectre à avoir une intensité tout à fait comparable à celle du spectre solaire dans le même instrument.

« Dans ces conditions, le spectre s'est montré d'une vivacité extrême. Le champ spectral s'étendait au delà de A.

« Le groupe B m'a paru aussi intense qu'avec le soleil méridien d'été.

« Le groupe A était également fort accusé.

« On distinguait encore d'autres groupes, et notamment ceux de la vapeur d'eau; leur intensité m'a paru répondre à l'état hygrométrique de la colonne atmosphérique traversée.

« J'aurais voulu étudier les groupes de l'oxygène avec le grand spectromètre de MM. Brunner et le réseau que je tiens de M. Rowland; mais le temps limité pendant lequel on m'a envoyé la lumière ne l'a pas permis. J'espère pouvoir le faire plus tard.

« Aucune bande de l'oxygène ne s'est montrée dans le spectre visible. Cependant l'épaisseur de la couche d'oxygène traversée était équivalente à une colonne de plus de 260 mètres d'oxygène à 6 atmosphères de pression, c'est-à-dire à la pression pour laquelle le tube de notre laboratoire les montre avec une longueur de 60 mètres seulement, ou quatre fois plus petite. Cela montre bien que, pour l'oxygène, les raies obéissent à une tout autre loi que les bandes.

« En effet, tandis que pour les raies l'expérience de dimanche dernier nous montre qu'il paraît indifférent d'employer une colonne de gaz à densité constante ou une colonne équivalente en poids, mais à densité variable; pour les bandes, au contraire, l'absorption ayant lieu suivant le carré de la densité, le calcul montre qu'il faudrait, à la surface du sol, une épaisseur atmosphérique de plus de 50 kilomètres pour les produire.

« Je ne considère l'expérience de dimanche dernier que comme apportant un fait de plus à un ensemble d'études, fait qui demande à être précisé et développé.

« Mais il est certain, pour moi, que la hauteur à laquelle la tour du Champ de Mars permet de placer le foyer lumineux et la puissance de ce foyer nous promettent des expériences de l'ordre de celles qui viennent d'être faites et du plus haut intérêt.

« Avant de terminer, je désire remercier M. Eiffel de la libéralité avec laquelle il met son bel édifice à la disposition de la science. Je remercie également MM. Sautter et Lemonnier de leur obligeance. »

— Sur la correspondance complète entre les fractions continues qui expriment les deux racines d'une équation quadratique dont les coefficients sont des nombres rationnels, par M. Sylvester.

— M. A. Arnaud adresse un mémoire, accompagné de dessins et de photographies, ayant pour titre : « Le gypaète, ballon dirigeable. »

— M. François Chassy soumet au jugement de l'Académie un mémoire précédé d'une planche de figures explicatives et intitulé : « L'avicoptère ou navire aérien ». (Renvoi de ces deux mémoires à la commission des aérostats.)

— Sur l'impossibilité des corps diamagnétiques. Note de M. P. Duhem, présentée par M. Darboux.

— Sur une reproduction artificielle du mirage et les franges d'interférences qui peuvent accompagner ce phénomène. Note de MM. J. Macé de Lépinay et A. Perot, présentée par M. Mascart.

— Sur la dilatation du quartz. Note de M. H. Le Chatelier, présentée par M. Daubrée.

— Sur les variations de la fonction acide dans l'oxyde stannique. Note de M. Léo Vignon. « On sait que l'acide stannique est connu sous deux états de condensation moléculaire. M. Musculus a montré, en outre, qu'entre l'acide stannique SnO^3H^2 et l'acide métastannique $Sn^5O^{11}H^2, 4\,H^2O$, il existait une série d'acides intermédiaires dont il a pu analyser deux termes,



$$Sn^2O^5H^2,\ H^2O \text{ et } Sn^3O^7H^2,\ 2\,H^2O.$$

« Mais, parmi les sels de ces différents acides, les stannates seuls sont cristallisables et peuvent offrir à l'analyse des garanties suffisantes de pureté.

« J'ai pensé que l'étude de la polymérisation de l'acide stannique pourrait être reprise avec fruit en s'appuyant sur les méthodes thermochimiques.

« Mes essais ont porté sur l'acide stannique préparé au moyen du chlorure stannique, sur l'acide métastannique obtenu par la réaction de l'acide nitrique sur l'étain, et sur l'oxyde stannique calciné. Ces différents composés ont été mis en contact, dans le calorimètre, avec des solutions titrées de potasse pure en excès. Les phénomènes thermiques ont été mesurés. »

Toutes ces déterminations étant faites, l'auteur termine ainsi :

« *Conclusions.* — Si, pour rendre tous ces résultats comparables, on les ramène à une molécule d'anhydride stannique SnO^2 étendu d'eau, on trouve que nos divers acides stanniques dégagent, pour la réaction



$$SnO^2 \text{ étendu} - + 4\,KOH :$$

	Calories.	
1° Acide stannique en présence de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de potassium..	32,7	21,3
2° Acide stannique lavé en présence de l'eau distillée........................	8	4
3° Acide métastannique..................................	2,30	1,06
4° Acide métastannique calciné..................................	0,20	

« On est donc fondé à dire qu'il existe toute une série d'acides stanniques, dont le premier terme serait l'acide soluble et le dernier l'acide métastannique calciné. Ces acides se formeraient par des condensations successives semblant amenées, d'après la composition connue de l'acide métastannique, non par élimination d'eau, mais par des transpositions moléculaires coïncidant avec une diminution graduelle dans l'intensité de la fonction acide. On aurait ainsi la série



$$SnO^3H^2, \quad Sn^2O^5H^2, H^2O, \quad \ldots, \quad SnO^{2n+1}H^2, (H^2O)^{n-1}.$$

« La polymérisation de l'acide stannique est explicable par les propriétés acides très énergiques que possède cet acide sous sa forme la plus simple. Il a évidemment une tendance, en cet état, à se saturer lui-même par union avec un certain nombre de ses molécules fonctionnant comme bases.

« Il est probable que ces faits sont communs à un certain nombre d'oxydes métalliques capables d'exister sous plusieurs états, et notamment à la silice et à l'alumine. L'ordre de grandeur des forces chimiques mises en jeu explique la stabilité des produits de polymérisation de ces oxydes. »

— Sur l'acide oxalomolybdique et les oxalomolybdates. Note de M. E. Péchard, présentée par M. Troost.

« L'acide molybdique MoO^3 se dissout facilement à l'ébullition dans l'acide oxalique, en donnant un liquide sirupeux, qui devient cristallin si on l'évapore, comme l'a indiqué Berzélius. Cet auteur ne donne, d'ailleurs, aucune autre indication sur ce composé; il restait, par suite, à déterminer sa composition et sa fonction chimique.

« Je me propose de montrer qu'il s'est formé dans ces circonstances un véritable acide mixte dont les sels sont bien définis.

« *Acide oxalomolybdique.* — Pour obtenir de beaux cristaux de l'acide oxalomolybdique, on dissout dans l'eau acidulée d'acide nitrique le liquide sirupeux qui reste, lorsqu'on évapore la dissolution saturée de l'acide, et l'on abandonne le tout sous une cloche, dans l'air sec.

« Le rôle que joue l'acide nitrique dans cette cristallisation s'explique par le peu de solubilité de l'acide oxalomolybdique dans l'acide nitrique concentré. Si l'on ajoute, en effet, un excès d'acide nitrique à une dissolution saturée d'acide oxalomolybdique, la cristallisation se fait immédiatement, mais elle ne fournit que des cristaux trop petits pour être mesurés. En ajoutant quelques gouttes seulement d'acide nitrique à la dissolution d'acide oxalomolybdique, on a un liquide dans lequel peut cristalliser cet acide.

« On peut également obtenir l'acide oxalomolybdique en dissolvant dans l'acide oxalique l'hydrate d'acide molybdique $MoO^3, 2HO$.

« Les cristaux d'acide oxalomolybdique, quand ils sont secs, se conservent sans altération dans l'obscurité ou à la lumière. S'ils sont humides, ils bleuissent quand on les expose aux rayons solaires. Cette action de la lumière sur l'acide oxalomolybdique peut être mise en évidence par quelques expériences.

« Sur une feuille de papier on trace des caractères avec la solution d'acide oxalomolybdique; ces caractères restent invisibles à une faible lumière; mais, dès qu'on les expose au soleil, on les voit rapidement prendre une coloration bleu indigo. Cette action de la lumière n'a lieu que quand le liquide est desséché sur le papier. La dissolution de l'acide oxalomolybdique reste, en effet, incolore, même au soleil : les bords seuls du vase qui la contient se colorent en bleu.

« J'ai pu obtenir des épreuves photographiques assez nettes en me servant de l'acide oxalomolybdique comme substance impressionnable. Je me sers comme papier sensible

d'une feuille trempée dans une solution concentrée de l'acide et séchée dans l'obscurité. Le papier ainsi obtenu est blanc et, mis derrière un cliché négatif, il donne une épreuve positive bleue après une exposition d'une dizaine de minutes au soleil.

« La coloration bleue de l'acide oxalomolybdique impressionné par la lumière disparaît immédiatement au contact de l'eau. Il suffit, sur une feuille sensible qui a été bleuie au soleil, de promener une pointe humide pour obtenir des caractères blancs sur fond bleu. Si, enfin, on chauffe assez fortement des caractères tracés avec l'acide oxalomolybdique sur une feuille de papier, on les voit virer au noir, et les caractères ainsi obtenus ne sont pas détruits par l'eau. »

— Sur l'acide phosphoreux. Note de M. L. Amat, présentée par M. Troost.

— Action par la voie sèche des méta, pyro et ortho-arséniates alcalins sur les oxydes alcalino-terreux. Note de M. Lefèvre, présentée par M. Troost.

— Sur les malonates d'ammoniaque. Note de M. Massoh.

— Sur la proportion de nitrates contenus dans les pluies des régions tropicales. Note de MM. A. Muntz et V. Marcano, présentée par M. Schlœsing.

« Sous l'influence de l'électricité atmosphérique, l'azote se combine à l'oxygène pour former des nitrates et des nitrites qui flottent dans l'air et que les eaux pluviales dissolvent sur leur parcours. Les savants qui se sont occupés de l'étude chimique de l'air ont attaché une grande importance à la détermination de l'acide nitrique dans la pluie. Les travaux les plus étendus sur ce sujet sont dus à Boussingault.

« Non seulement ces constatations appelaient l'attention comme mesurant un phénomène naturel produit sur toute la surface du globe, mais elles devaient encore servir à déterminer la part contributive de l'atmosphère dans l'alimentation azotée des plantes. A ce dernier point de vue, elles ont aujourd'hui moins d'utilité, puisque des travaux récents ont fait prévaloir l'opinion d'une fixation de l'azote libre. Mais elles gardent toute leur valeur en tant que servant à apprécier l'intensité des phénomènes électriques, et les nombreuses données recueillies jusqu'à ce jour n'ont rien perdu de leur intérêt.

« Il nous a semblé que divers points se rattachant à la production des nitrates au sein de l'atmosphère sont encore à élucider. En particulier, on n'est pas suffisamment fixé sur les variations qui existent dans les régions placées sous diverses latitudes.

« Déjà quelques données ont été recueillies sur ce point et semblent montrer que la proportion de nitrate augmente dans l'eau de pluie des pays chauds (1). L'intensité et la continuité des phénomènes électriques au voisinage de l'Équateur nous ont engagés à instituer des observations suivies dans les pays où ils se manifestent avec le plus d'énergie. La préparation et la conservation des échantillons ont été opérées d'après une méthode déjà décrite (2). L'une des stations que nous avons choisies est située à Caracas (Venezuela), à 10°,3 de latitude nord et à une altitude de 922 mètres. Le climat est caractérisé par une température variant entre de faibles limites (moyenne 21°,8), par l'inégale répartition des pluies, par la violence et la fréquence des orages. Nos observations embrassent une période de deux années et donnent ainsi une moyenne plus rigoureuse. Toutes les pluies ont été recueillies pendant cette période et analysées, soit séparément, soit réunies en un seul échantillon mensuel. On a recueilli 121 pluies, dont 63 en 1883 et 1884 et 58 en 1885.

« La moyenne d'acide nitrique par litre a été :

	mgr.
De juillet 1883 à juillet 1884	2,45
De janvier 1885 à décembre 1885	2,01
Soit comme moyenne générale	2,23

(1) Chabrier, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. 23; Dehérain, *Annales agronomiques*, t. 10, p. 83.

(2) MM. A. Muntz et E. Aubin, *Comptes rendus*, t. 97, p. 240.

« La pluie la plus riche (19 octobre 1883) a donné la proportion énorme de 16 milligr. 25; la plus pauvre, seulement 0 milligr. 20.

« Comparons ces chiffres à ceux qui ont été obtenus sous nos climats. Boussingault a trouvé comme moyenne, à la station du Liebfrauenberg (Alsace), une quantité de 0 milligr. 18 d'acide nitrique par litre. MM. Lawes et Gilbert donnent pour Rothamsted (Angleterre) une moyenne de 0 milligr. 42.

« Il y a donc, dans les pluies des régions équatoriales, beaucoup plus de nitrate que dans celles des pays tempérés, notre moyenne est près de treize fois plus élevée que celle de Boussingault et cinq fois et demie plus élevée que celle de MM. Lawes et Gilbert. Cette richesse si grande est attribuable à l'exagération des tensions électriques et aux décharges fréquentes qui opèrent sur leur parcours l'oxydation de l'azote.

« Si, au lieu de comparer entre eux les taux d'acide nitrique par litre, nous envisageons les quantités totales, amenées à l'unité de surface de terre, dans le courant d'une année, les différences s'accentuent encore. On sait que les hauteurs d'eau tombée sous les tropiques sont en général bien supérieures à ce qu'elles sont dans les pays tempérés; souvent elles atteignent et dépassent 4 mètres. Dans notre station de Caracas, située à une assez grande altitude et au milieu de terrains boisés, les pluies sont relativement moins abondantes. Elles varient d'ailleurs d'une année à l'autre dans de très fortes proportions, souvent du simple au double.

« Codazzi (1) donne pour Caracas une hauteur de $1^{m},692$. Ce chiffre est exagéré. M. Aveledo, qui depuis vingt années fait des observations météorologiques régulières à Caracas, a bien voulu nous en communiquer les résultats, qui donnent une hauteur moyenne annuelle très voisine de 1 mètre. Nos propres observations, faites de 1883 à 1885, montrent également l'inexactitude de chiffres plus élevés; mais dans des régions voisines il tombe jusqu'à 4 mètres d'eau.

« En admettant la hauteur de 1 mètre, la quantité d'azote apportée au sol à l'état de nitrate correspond, pour une surface d'un hectare, à

	kg.
Azote	5,782
Alors que Boussingault a trouvé en Alsace	0,330
Et MM. Lawes et Gilbert, en Angleterre	0,830

« Dans une autre station tropicale, située à Saint-Denis (île de la Réunion), à 20°,5 de latitude sud, M. Raimbault, ancien élève de l'Institut agronomique et directeur de la station agronomique de cette colonie, a prélevé, pendant les années 1886 et 1887, 19 échantillons d'eau de pluie qui ont donné :

	mgr.
Acide nitrique par litre, en moyenne	2,67

avec un maximum de 12 milligr. 5 et un minium de 0 milligr. 4.

« En admettant ici encore une hauteur annuelle de pluie de 1 mètre, chiffre qui ressort de diverses observations, on constate un apport par hectare de 6 kilogr. 93 d'azote nitrique.

« On voit que, si les quantités d'azote apportées sous forme de nitrate à nos cultures, par les eaux pluviales, sont négligeables sous nos climats, il n'en est pas ainsi sous les tropiques, où les pluies constituent une véritable fumure azotée, équivalant, pour l'azote nitrique seulement, à près de 50 kilogrammes de nitrate de soude par hectare.

« Nul doute que cette abondance d'azote sous une forme éminemment assimilable ne contribue au développement luxuriant des végétations tropicales. »

— Étude sur la richesse en gluten du blé, par MM. Gatellier et L. L'Hote. 3e note.

« *Conclusions.* — En résumé, si, dans la culture de la betterave à sucre, l'influence de la graine pour la production du sucre est tout à fait prédominante et si la richesse en

(1) *Resumen de la geografia de Venezuela.*

sucre ne se concilie généralement pas avec le rendement en poids, il n'en est pas de même de la culture du blé.

« Là, il est possible d'obtenir à la fois et la grande production et la richesse en gluten.

« Il suffit, pour cela : 1° d'avoir soin de donner à la terre comme engrais, après les récoltes épuisantes d'azote telles que la betterave, des substances azotées en se gardant toutefois d'ajouter des quantités excessives d'azote qui pourraient produire la verse ou l'échaudage du blé; 2° d'ensemencer des espèces qui soient à la fois et productives et riches en gluten.

« C'est à la recherche de ces espèces pouvant donner à la fois le rendement cultural, le rendement en farine et la richesse en gluten que nous nous sommes attachés en créant de nouvelles espèces de blé par des croisements artificiels.

« Ces recherches effectuées avec le concours de M. Schribaux, feront l'objet d'une prochaine communication à l'Académie. »

— Étude sur la fermentation alcoolique du lait. Note de M. Martinaud, présentée par M. Duclaux.

— Fer oligiste spéculaire cristallisé de Bom Jesus dos Miras, province de Bahia, Brésil. Note de Dom Pedro Augusto de Saxe-Coronbourg-Gotha, présentée par M. Daubrée.

— Sur l'albite de Morro Velho. Note de Dom Pedro Augusto de Saxe-Cobourg-Gotha, présentée par M. Daubrée.

— Sur une phyllite nouvelle, la leverriérite et sur les *bacillarites* du terrain houiller. Note de M. P. Termier, présentée par M. Fouqué.

— Sur un nouveau genre fossile de tige cycadéenne. Note de M. B. Renault, présentée par M. Duchartre.

— M. François Billet demande l'ouverture d'un pli cacheté, déposé par lui le 21 juin 1886, et dont le dépôt a été accepté.

Ce pli, inscrit sous le n° 4061, est ouvert en séance par M. le secrétaire perpétuel; il contient un mémoire ayant pour titre : « Production du ferment spontané du raisin avec le raisin sec, en vue de son emploi industriel dans les brasseries, boulangeries, distilleries de mélasses, betteraves, grains, et en général dans toutes les opérations qui ont pour but de produire la fermentation alcoolique. »

— M. R. Guilbault adresse la description d'un « phonographe électrique ».

Comité secret. — La section de physique, par l'organe de son doyen, M. *Fizeau*, présente la liste suivante de candidats à la place devenue vacante dans cette section par suite de la nomination de M. *Berthelot* aux fonctions de secrétaire perpétuel :

En première ligne, ex æquo *et par ordre alphabétique*. . { M. H. Becquerel. M. Potier.

En seconde ligne, ex æquo *et par ordre alphabétique*. . . { M. Bouty. M. Gernez. M. Mercadier. M. Violle.

Séance du 27 mai. — M. le Président annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire dans la personne de M. *Halphen*, membre de la section de géométrie. Ses obsèques ont eu lieu à Versailles, le jeudi 23 mai.

M. Hermite lit le discours qu'il a prononcé sur la tombe du savant et si regrettable défunt. Il termine ainsi, lui si compétent pour apprécier la valeur des travaux de son malheureux confrère, sa touchante oraison :

« M. Halphen entrait en 1886 à l'Académie des sciences, dans la plénitude de son talent et de sa puissance de travail. La même année paraissait le premier volume d'un

Traité des fonctions elliptiques et de leurs applications, qui a été lu et admiré par tous les analystes. Le volume suivant a mis le sceau à sa réputation; il contient les applications à la mécanique, à la physique, à la géodésie, à la géométrie et au calcul intégral, et sera l'honneur du nom de notre confrère. La mort l'a surpris lorsqu'il travaillait avec la plus grande ardeur à la rédaction d'un troisième volume qui devait exposer les applications des fonctions elliptiques à la théorie des nombres.

« Mais, devant cette tombe et en parlant des œuvres du savant, nous nous rappelons le confrère, l'ami que nous avons perdu. Halphen avait autant de simplicité et de modestie que de génie; il était bon et affectueux, il était dévoué à tous ses devoirs. Tout jeune officier et envoyé à l'armée du Nord, il est fait capitaine et décoré sur le champ de bataille, à Pont-Noyelles, puis il assiste à la bataille de Bapaume. Le profond géomètre était un soldat; qu'il reçoive le suprême hommage de notre admiration pour ses travaux, des regrets qu'il nous laisse, du souvenir affectueux que nous garderons à jamais de lui! »

— Sur la nature radiculaire des stolons des néphrolepis. Réponse à M. Vangtieghem, par M. A. Trécul.

— Sur la représentation des fractions continues qui expriment les deux racines d'une équation quadratique, par M. Sylvester.

— Calamariées, *arthropitus* et *calamodendron*. Note de M. Grand-Eury.

— M. A. Milne-Edwards offre à l'Académie une carte du bassin de l'océan Atlantique parcouru par le *Travailleur* et le *Talisman*, qu'il a fait établir à l'aide des sondages effectués pendant les diverses campagnes qu'il a dirigées et à l'aide des documents les plus récents. Les profondeurs sont indiquées par les différences de l'intensité des teintes employées, ce qui permet de saisir d'un coup d'œil le relief de cette partie de l'océan.

— L'académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un membre dans la section de physique, pour remplir la place devenue vacante dans cette section par la nomination de M. *Berthelot* aux fonctions de secrétaire perpétuel.

M. le Président, avant de faire recueillir les bulletins de vote, annonce à l'Académie que M. *Potier*, par une lettre qu'il lui a adressée, retire sa candidature à la place vacante dans la section de physique.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 59,

M. Henri Becquerel obtient.	45	suffrages.
M. Violle »	5	»
M. Mercadier »	3	»
M. Potier »	2	»
M. Gernez »	1	»

Il y a trois bulletins blancs.

M. Henri Becquerel, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

— Détermination exacte de la quantité d'eau contenue dans le sang. Note de MM. Gréhand et Quinquaud.

Les auteurs, après une série de pesées sur divers sangs, ont trouvé entre autres dans le sang de la veine fémorale d'un chien pour 100 grammes : eau, 77,09; résidu sec, 22,91. Le sang de l'artère fémorale renfermait pour 100 : eau, 78,01; résidu sec, 21,99.

Ils ont donc trouvé moins d'eau dans le sang veineux que dans le sang artériel, ce qui peut s'expliquer en admettant qu'une portion de l'eau du sang artériel pénètre dans les vaisseaux lymphatiques.

— Dosage de l'urée dans le sang et dans les muscles, par les mêmes. La question du lieu de formation de l'urée est loin d'être résolue. On a signalé dans les muscles des traces d'urée.

Par suite d'analyses comparatives sur le sang et les muscles d'un lapin, on a trouvé plus d'urée dans les muscles que dans le sang, ce qui prouverait que l'urée paraît se former dans les muscles.

— Le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, un ouvrage de M. Charles Lauth, intitulé : « la Manufacture nationale de Sèvres, 1879-1887 ». Notices scientifiques et documents administratifs. »

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie le décès d'un savant distingué, M. Gaston Planté, et rappelle ses principaux titres scientifiques.

« En analysant les effets des divers métaux employés comme électrodes dans les voltamètres, M. Planté est parvenu à accroître considérablement la capacité des couples voltaïques secondaires et à réaliser la découverte des accumulateurs, dont l'industrie tire un parti si avantageux. On lui doit, en outre, l'observation d'un grand nombre de phénomènes nouveaux et intéressants dans l'étude des courants électriques de haute tension.

« Pour ces importants travaux, l'Académie a décerné, en 1881, à M. Planté le prix de physique de la fondation La Caze.

« Savant modeste, dévoué à ses seules études, il a toujours vécu en dehors des cadres officiels et fourni le type de ces hommes désintéressés qui font l'honneur de la science française. »

— M. le Président du Congrès international d'hygiène informe l'Académie que le congrès se tiendra du 4 au 11 août à la Faculté de médecine de Paris.

— Distribution en latitude des phénomènes solaires pendant l'année 1888 et observations solaires du premier trimestre 1889. Note de M. Tacchini.

— Sur la dilatation des métaux aux températures élevées. Note de M. H. Le Chatelier, présentée par M. Daubrée.

— Recherches sur la polarisation rotatoire magnétique dans le spath d'Islande. Note de M. Chauvin, présentée par M. Lippmann.

— De la conductibilité électrique des dissolutions salines. Déplacements réciproques des acides. Note de M. P. Chroutschoff.

— Recherches sur la résistance électrique du bismuth. Note de M. Edmond Van Aubel.

— Sur la chaleur de combustion de quelques corps organiques. Note de M. J. Ossipoff.

— Sur quelques modes de production des chlorures ammoniés de mercure. Note de M. G. André.

— Sur quelques sulfures métalliques. Note de MM. Armand Gautier et L. Hallopeau, présentée par M. Friedel.

« Dans une précédente communication, nous avons fait connaître quelques nouveaux sulfures métalliques obtenus en faisant réagir le sulfure de carbone au rouge vif sur les métaux, leurs oxydes ou leurs silicates. En particulier, nous avons décrit le sulfure de fer Fe^4S^3, et le sulfure de manganèse Mn^3S^4 qui correspond à l'oxyde salin le plus stable Mn^3O^4. Nous nous proposons de résumer aujourd'hui nos observations relatives à la sulfuration par la même méthode du nickel, du chrome et du plomb. »

— Sur la présence du sulfate de soude dans l'atmosphère, par M. F. Parmentier. Dans cet article qui ressemble à une conférence, l'auteur s'efforce de justifier la preuve de la présence du sulfate de soude dans l'atmosphère.

— Sur la cyanacétophénone, l'orthométhylcyanacétophénone et l'éther orthototacétique. Méthode générale de synthèse d'acides β-acétoniques de la série aromatique. de M. A. Haller, présentée par M. Friedel.

— Action du potassium sur le triphénylméthane. Note de MM. Hanriot et O. Saint-Pierre, présentée par M. Friedel.

— Dosage de l'azote nitrique par le protosulfate de fer. Note de M. Bailhache, présentée par M. Friedel.

— Sur l'existence de la néphélinite, à Rougiers (Var). Note de MM. Michel Lévy et Collot, présentée par M. Fouqué.

— Sur un sulfate de baryte naturel, monoclinique et dimorphe de la barytine. Note de M. A. Lacroix, présentée par M. Descloizeaux.

— Sur la rectification de l'alcool. Note de M. E. Sorel, présentée par M. Schlœsing. L'auteur ne s'occupe ici que des appareils de rectification et non de procédés chimiques. Les trois pages accordées n'ont pu terminer sa note et il promet une suite.

— Note sur les dégâts produits sur les épis de maïs par un insecte hémiptère (*pentatoma* (*nezara*) *veridula*, Linné). Note de M. Alexandre Laboulbène, présentée par M. Blanchard.

— Sur la maladie du peuplier pyramidal. Note de M. Prillieux, présentée par M. Duchartre.

Rien dans ces deux notes pour détruire ces insectes dévorants, rien que de longues discussions et des phrases pour remplir les trois pages.

— Sur l'œdème *ex vacuo* de la muqueuse tympanique chez le fœtus. Note de M. Boucheron.

— Sur les orages des 17 et 19 mai 1889 en Bohême. Note de M. Ch.-V. Zenger.

Séance du 3 juin. — M. le président annonce à l'Académie que, en raison des fêtes de la Pentecôte, la séance de lundi prochain sera remise au mardi 11 juin.

— M. le Ministre de l'instruction publique adresse une ampliation du décret par lequel M. le Président de la République approuve l'élection que l'Académie a faite de M. Henri Becquerel, pour remplir dans la section de physique la place devenue vacante par la nomination de M. Berthelot aux fonctions de secrétaire perpétuel. Il est donné lecture de ce décret.

— Sur l'invitation de M. le président, M. Henri Becquerel prend place parmi ses confrères.

— Chaleur de combustion du carbone sous ses divers états : diamant, graphite, carbone amorphe, par MM. Berthelot et Petit.

« La chaleur de combustion du carbone est l'une des données fondamentales de la thermochimie; elle l'est par elle-même, et surtout parce que cette chaleur de combustion, jointe à celle de l'hydrogène, permet de calculer les chaleurs de formation des composés organiques par les éléments, d'après les principes de calcul établis par l'un de nous en 1865; elle joue en outre un rôle essentiel dans l'évaluation de la chaleur animale.

« L'existence des états allotropiques multiples du carbone, cristallisés et amorphes, complique ces problèmes, en même temps qu'elle en augmente l'intérêt.

« Nous allons donner des mesures précises de la chaleur de combustion du carbone à l'aide des méthodes nouvelles, fondées sur l'emploi de la bombe calorimétrique.

Suivent les nouvelles expériences sur le carbone amorphe, le graphite cristallisé et le diamant.

Le tableau suivant résume les nouveaux travaux des auteurs.

	Chaleur moléculaire de combustion.
	cal.
Carbone amorphe	97,65
Graphite cristallisé	94,81
Diamant	94,31

« Ces trois variétés fournissent donc des résultats différents : l'écart surpasse 3 cal. 24 ou 3 centièmes pour le carbone amorphe; il est d'un demi-centième pour le graphite : telle est la chaleur qui se dégagerait, si l'on ramenait ces deux variétés à l'état de diamant. Les valeurs anciennes adoptées jusqu'ici pour la chaleur de combustion du carbone doivent donc être augmentées dans une proportion très sensible, laquelle accroît en même temps les chaleurs de formation de tous les composés organiques depuis leurs éléments, telles qu'elles ont été calculées jusqu'à ce jour. »

— Sur le pédicule de la racine des filicinées, par M. Ph. Van Tieghem.

— Note sur le spectre d'Uranus, par M. J. Norman-Lockyer, communiqué par M. Mouchez.

— Sur les courants superficiels de l'Atlantique du nord, par le prince Albert de Monaco.

— Sur le graphophone de M. Charles Summer-Tainter. Note lue par M. Georges-R. Ostheimer (1).

« Nous n'avons pas la prétention de présenter à l'Académie la seule machine qui enregistre et reproduise les sons, ni de soutenir que l'idée sur laquelle repose cet appareil appartienne à M. Tainter. Nous voulons simplement montrer, dans l'intérêt de la science, les progrès qui ont été faits dans l'art d'enregistrer et de reproduire les sons.

« Chacun connaît les travaux de Scott, de Cros, et le premier phonographe d'Edison qui enregistrait les sons au moyen d'un stylet courant sur une feuille métallique, ce que nous appelons en anglais *indentation*.

« Dans le premier phonographe d'Edison, l'inscription se faisait par l'empreinte d'un stylet; à ce propos, et pour montrer que le professeur Tainter a commencé son travail au moment où le phonographe était délaissé, nous citerons un article publié par M. Edison dans le journal le *New-York World* du 6 novembre 1887 et reproduit par le journal l'*Electrical World* du 12 novembre 1887 :

« L'appareil, dit-il, pèse environ 100 livres; il coûte fort cher, et, à moins d'avoir une compétence toute spéciale, personne ne peut en tirer le moindre parti. Le tracé de la pointe d'acier sur la feuille de plomb ne peut servir qu'un petit nombre de fois. Moi-même (c'est M. Edison qui parle), je doute que je puisse jamais voir parfait un phonographe capable d'emmagasiner la voix ordinaire et de la reproduire d'une manière claire et intelligible. Mais je suis certain que, si nous n'y parvenons pas, la génération suivante le fera. J'ai donc laissé le phonographe pour m'occuper de la lumière électrique, sûr que j'avais semé une graine qui devait produire un jour. »

« C'est à ce point que le professeur Tainter et son collaborateur le Dr Chichester Bell ont repris le travail. Tant que leurs essais se bornèrent au procédé de l'*indentation*, ils n'obtinrent que peu de résultats. Le Dr Bell abandonna bientôt ses recherches; mais le professeur Tainter continua fidèlement, et, comme résultat de son infatigable labeur, il trouva que le seul procédé pratique pour emmagasiner les sons était la gravure sur de la cire, ou sur un cylindre de carton recouvert de cire.

« Grâce à ce procédé, il est parvenu à construire un graphophone parfait et qui donne des résultats satisfaisants sous tous les rapports.

« M. Edison a confirmé la justesse des découvertes du professeur Tainter en les adoptant pour ce qu'il appelle son *phonographe perfectionné*.

« Le graphophone qui est sous les yeux de l'Académie se compose de quatre parties distinctes :

« Le système mécanique d'entraînement du cylindre;
« Le système enregistreur;
« Le système répétiteur;
« Le système moteur et régulateur de vitesse.

---

(1) Traduction d'une notice de M. Percival L. Waters.

« Le but du professeur Tainter ayant été surtout de produire un appareil aussi simple et aussi peu coûteux que possible, il a employé dans la construction de son graphophone un mécanisme des moins compliqués, qui est mis en action sans le secours de moteur électrique, ou autre, se contentant de la pédale, qui permet, après quelques minutes d'essai, à la personne la plus inexpérimentée de se servir très facilement du *graphophone.* »

— M. Jules Rouvier, de Beyrouth, soumet au jugement de l'Académie, par l'entremise de M. Larrey, deux notes ayant pour titre : Méthode de traitement de l'impaludisme » et « Valeur de l'invariabilité du pouls dans différentes attitudes comme nouveau signe de grossesse ».

— M. W. Evans fait savoir qu'il est l'auteur du mémoire qui a obtenu un encouragement au concours du prix *Damoiseau.*

— Sur la stabilité du système solaire. Note de M. D. Eginitis, présentée par M. Mouchez.

— Observations de la nouvelle comète, découverte le 29 mai 1889, à l'observatoire de Nice, par M. Charlois, présentée par M. Faye.

— Appareil pour la détermination du point de fusion dans les conditions ordinaires et sous des pressions variables. Note de M. B.-C. Damien, présentée par M. Mascart.

— Sur l'étude de la conductibilité électrique des dissolutions salines appliquée aux problèmes de mécanique chimique. Doubles décompositions. Note de M. P. Chroustchoff.

— Sur la conductibilité électrique des dissolutions salines contenant des mélanges de sels neutres. Note de MM. P. Croustchoff et V. Pachkoff.

— Sur quelques modes de production des chlorures ammoniés de mercure. Note de M. G. André, présentée par M. Berthelot.

— Sur la combinaison de l'acide métatungstique avec les bases alcalines et alcalino-terreuses, et sur les phénomènes thermiques qui en résultent. Note de M. E. Péchard, présentée par M. Troost.

— Sur quelques corps dérivés par polymérisation du cyanure d'éthyle. Note de MM. M. Hanriot et L. Bouveault, présentée par M. Friedel.

— De l'enrichissement de la craie phosphatée et de l'origine du phosphate riche de Beauval. Note de M. A. Nantier. « Lorsqu'on lave par simple décantation les craies phosphatées, même très pauvres, de Beauval (ou d'Hardivillers), on arrive facilement à recueillir un produit titrant de 30 à 40 pour 100 de phosphate de chaux, suivant la richesse primitive de la craie employée.

« En traitant rationnellement cette roche, et en prenant quelques précautions pour opérer la séparation du phosphate, on obtient alors un phosphate plus riche dont la teneur s'élève de 55 à 60 pour 100, et par conséquent ayant une bien plus grande valeur commerciale.

« Le phosphate ainsi obtenu (si l'on en excepte le carbonate de chaux que le lavage a été impuissant à enlever) est très pur et offre une composition analogue (toutes proportions gardées) à celle des phosphates riches des *poches.*

— Sur quelques roches des Maures. Note de M. U. Le Verrier, présentée par M. Fouqué.

— Sur la préparation des orthosilicates de cobalt et de nickel cristallisés. Note de M. Léon Bourgeois, présentée par M. Fouqué.

« Le présent travail est consacré à la production de quelques silicates métalliques cristallisés : on sait que la plupart des silicates simples sont des orthosilicates M^2SiO^4 ou des bisilicates $MSiO^3$, plus particulièrement des péridots ou des pyroxènes. Plu-

sieurs méthodes ont permis de préparer dans les laboratoires divers termes de ces séries (chaux, magnésie, zinc, maganèse, fer).

« Le procédé opératoire que j'ai employé consiste à chauffer dans un four Perrot, au rouge vif, pendant quelques heures, un mélange intime d'un oxyde métallique avec le chlorure correspondant et un grand excès de silice amorphe. On recueille ainsi un mélange d'un silicate (le plus acide qui puisse prendre naissance dans ces conditions) avec l'excès de silice non attaquée; ce mélange est parfaitement exempt d'oxyde libre. Il suffit alors de faire digérer le tout avec une lessive concentrée pendant quelques heures, afin de dissoudre la silice libre, puis de laver à grande eau; on recueille ainsi un résidu formé du silicate pur non attaqué. »

— Sur les acariens marins des côtes de France. Note de M. Trouessart, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur l'existence de phénomènes de recouvrement dans les Petites-Pyrénées de l'Asie, par M. L. Carez, présentée par M. Hébert.

— Un procédé de blépharoplastie applicable aux cas où les procédés connus ne peuvent suffire. Note de M. Dianoux.

— Sur la toxicité des eaux météoriques. Note de M. Domingo Freire, présentée par M. Pasteur.

« Pendant le mois de mars de cette année, une maladie singulière sévissait à Rio de Janeiro sous la forme épidémique. Elle commençait d'emblée par une hyperthermie excessive (40°, 41°, 42° et même 43° et 44° centigrades), suivie d'une grande dépression des forces, avec céphalalgie, dyspnée, des vomissements et état saburral des premières voies. Elle durait de quelques heures jusqu'à deux ou trois jours. Souvent les phénomènes se précipitaient et amenaient la mort dans l'espace d'une heure et même subitement.

« Les médecins n'étaient pas d'accord sur la nature de ce mal inconnu jusqu'alors dans le pays. Les uns croyaient à des *coups de soleil*, d'autres à des accès pernicieux, un troisième groupe diagnostiquait la fièvre jaune foudroyante. D'autres, plus scrupuleux, préféraient avouer leur ignorance et ne faisaient aucun diagnostic. Or, ni les *coups de soleil* ni guère les cas de fièvre jaune *foudroyante* ne sont connus à Rio, sauf des exceptions très rares. Quant aux accès pernicieux, pas une seule condition n'existait pour leur éclosion; tous les marais étaient à sec par suite d'une température estivale de 35°, 36° (à l'ombre), persistant durant trois mois de suite, sans une seule journée de pluie.

« Dans le but d'éclairer la question, j'ai fait quelques expériences sur la toxicité de la vapeur d'eau suspendue dans l'atmosphère.

« En effet, ayant recueilli par condensation quelques grammes de vapeur d'eau atmosphérique durant les heures les plus chaudes du 13 mars, j'injectai sous la peau d'un petit oiseau, pesant 12 gr. 6 dixièmes de centimètres cube de l'eau condensée, en deux doses de 3 dixièmes, avec l'intervalle d'un quart d'heure entre l'une et l'autre injection.

« Immédiatement après la première dose, l'animal est devenu incommodé, les plumes hérissées, les pupilles dilatées, la respiration haletante. Après la seconde injection, somnolence, torpeur générale, coma. La dyspnée s'est aggravée, l'animal ouvrait et refermait sans cesse le bec. Au bout d'une heure, après l'ingestion de 4 dixièmes de centimètre cube, l'animal est tombé raide mort. A l'autopsie, congestion des organes intérieurs, cœur gorgé de sang et arrêté en systole, les vaisseaux coronaires très injectés.

« Un autre oiseau, dans les mêmes conditions d'expérience, a présenté les mêmes phénomènes, avec des frissons encore plus forts, état qui a duré deux heures et qui s'est terminé par la mort. L'autopsie a décelé les mêmes lésions.

« La substance toxique résulterait probablement d'une fermentation spéciale des immondices animales et végétales. Elle serait douée d'une grande volatilité. Je suis parvenu, au moyen de l'ébullition de l'eau atmosphérique condensée, à en extraire une

certaine quantité du principe toxique à l'état gazeux, que j'ai donnée à respirer à un petit oiseau, qui est mort dans cinq minutes. »

— Sur le tremblement de terre du 30 mai. Note de M. Flammarion. Ce tremblement de terre a été ressenti par ma femme et par plusieurs personnes qui s'accordent pour indiquer que les oscillations se sont produites du nord-ouest au sud-est et ont duré quelques secondes.

« Une ligne tracée de Paris à Plymouth marque sensiblement le grand axe d'une ellipse dont le périmètre embrasse la région ébranlée.

« On n'avait pas ressenti de tremblement de terre à Paris depuis le 14 septembre 1886. Cette secousse avait été d'intensité IV, et même V en quelques points des environs. »

— M. de Salis, de Beauvais, et M. J. Seure, de Saint-Germain-en-Laye, adressent à l'Académie des observations qui concordent avec les précédentes pour l'heure et la durée des secousses, ainsi que pour la direction des oscillations.

— M. A.-F. Noguès appelle l'attention de l'Académie, à propos du tremblement de terre du 30 mai, sur le rôle des failles dans les phénomènes séismiques. (Extrait.)

— Sur les relations qui peuvent exister entre les perturbations magnétiques et le tremblement de terre du 30 mai 1889. Lettre de M. Moureaux à M. Mascart.

A 4 heures 1/2, l'Académie se forme en comité secret.

La séance du comité secret a été levée à 5 heures 1/2.

Séance du 11 juin. — Sur les déviations exceptionnelles de quelques cyclones tropicaux, par M. H. Faye.

— Sur la valeur d'une fraction continue finie et purement périodique. Note de M. Sylvester.

— M. Mascart fait hommage à l'Académie du premier volume d'un « Traité d'optique » qu'il vient de publier.

— M. A. Lucas adresse un Mémoire ayant pour titre : « Force et mouvement. Loi du sinus dans l'intensité des forces appliquées ».

— M. Paul Sabaté adresse un Mémoire ayant pour titre : « Théorie dynamique de l'électricité ».

— M. Édouard Salomon soumet au jugement de l'Académie des « Recherches expérimentales sur le moyen d'assurer l'innocuité du sublimé comme désinfectant ».

— M. le Ministre de l'instuction publique fait savoir que la réunion générale de clôture des sociétés savantes aura lieu, sous sa présidence le 15 juin courant, à la Sorbonne.

— Recherches sur l'élasticité des solides. Note de M. E.-H. Amagat.

— Solubilité de la saccharose dans l'eau distillée. Note de M. Léon Périer, présentée par M. Chatin.

— Sur la rectification de l'alcool (suite). Note de M. E. Sorel.

— Érosions éoliennes. Note de M. Contejean, présentée par M. Daubrée.

— M. P. Denza adresse, par l'entremise de M. Fouqué, des documents sur les tremblements de terre du 30 mai 1889.

Comité secret.

La section de chimie présente, par l'organe de son doyen, M. *Fremy*, la liste suivante de candidats à la place laissée vacante par le décès de M. *Chevreul* :

En première ligne, ex æquo *et par ordre alphabétique*. .	M. ARMAND GAUTIER. M. MOISSAN.
En deuxième ligne.	M. GRIMAUX.
En troisième ligne, ex æquo *et par ordre alphabétique*. .	M. DITTE. M. JUNGFLEISCH.

Les titres de ces candidats sont discutés.
L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

Séance du 17 juin. — L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un membre dans la section de Chimie, pour remplir la place laissée vacante par le décès de M. Chevreul.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 56 :

M. Armand Gautier obtient.	44 suffrages.
M. Moissan.	11 —

Il y a un bulletin blanc.
M. Armand Gautier, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.
Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

(A suivre.)

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 8 mai 1889.

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Oscar Scheurer, Binder, Bourcart, Eug. Dollfus, Ehrmann, Fehr, Frey, Galland, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Rettig, Schæffer, Camille Schœn, Stamm, Stricker, Wild, Wyss, Nœlting ; total : dix-neuf membres.

Dans le procès-verbal de la séance du 10 avril, il s'est glissé une faute d'impression au sujet du blanchiment du coton au moyen de l'eau oxygénée et de la magnésie. Pour cinq pièces de coton de 100 mètres, il faut non pas 100, mais 1000 litres d'eau.

M. Albert Scheurer, absent, envoie une note sur la thioflavine, un nouveau colorant jaune basique, de MM. L. Cassella et Ce, de Francfort.

Cette matière colorante est soluble dans l'eau, l'alcool, très soluble dans l'acétone, l'acétine, l'acide acétique.

Elle se fixe avec la plus grande facilité au tannin. Il est bon d'ajouter à la couleur de l'acétine et de l'acide acétique.

La couleur suivante donne de bons résultats sur coton :

40	thioflavine,
50	tannin,
50	eau,
100	acide acétique,
60	acétine,
700	eau de gomme.
1000	gr.

Vaporiser et passer en émétique.

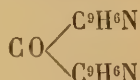
La thioflavine donne un jaune presque aussi vif que le chromate de plomb. Elle possède la précieuse qualité de ne pas salir le blanc du tissu.

Sa résistance à la lumière est, à hauteur de ton égale, très voisine de celle de l'indigo cuvé, sinon un peu supérieure.

Par sa nuance, la facilité de son emploi, la qualité qu'il possède de ne pas salir le blanc et sa résistance à la lumière, ce nouveau corps se trouve être supérieur à tous les jaunes que l'on peut fixer au tannin.

Le comité vote l'impression de la note de M. Scheurer au *Bulletin* et prie l'auteur d'y joindre des échantillons.

M. Nœlting communique qu'il a transformé, en commun avec M. Schwartz, la diamido-benzophénone en diquinolylylkétone.



Une prochaine séance extraordinaire est fixée pour le 22 mai.

La séance est levée à 7 heures.

Séance extraordinaire du 22 *mai* 1889.

La séance est ouverte à 5 heures 3/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Binder, Boucart, Eugène Dollfus, Camille Kœchlin, Camille Schœn, Stamm, Wild, Wyss, Nœlting ; total : dix membres.

La séance est consacrée à la revision du programme des prix.

Au prix XVIII on ajoutera après noir d'aniline « inverdissable ».

Au prix XXXI on ajoutera « supportant le chlorage ».

A XXXIII, il faut mettre le pluriel « Leurs prix ».

A XLVII « obtention ».

A LVII « bon teint ».

M. Binder présente de la part de M. Horace Kœchlin un échantillon d'une fibre textile artificielle teinte en rhodomie, plus brillante et plus belle que la soie. Cette fibre a été préparée à Lyon, d'après un procédé breveté, au moyen de fulmicoton dont la solution, soumise à une certaine pression, traverse des trous de filière du diamètre d'un fil de soie et tombe dans l'eau, où elle subit une sorte de coagulation. Cette fibre est ensuite soumise à des traitements qui la dénitrifient partiellement. Elle offre, dans cet état, un brillant au moins égal à celui de la soie, dont elle est loin, par contre, d'avoir la résistance.

M. le docteur Lehne, Walltrasse 26 II, à Charlottenbourg, annonce qu'il fera paraître à partir du mois de septembre, un journal de teinture et d'impression, et demande l'envoi des procès-verbaux du comité de chimie. — Il sera donné suite à cette demande.

La séance est levée à 7 heures.

Champ d'expériences de Vincennes (année 1889).

CONFÉRENCES AGRICOLES DU DIMANCHE.

M. Georges Ville, professeur-administrateur au Muséum d'histoire naturelle, consacrera six conférences à l'exposition des applications les plus récentes de la science aux intérêts agricoles :

1° Dimanche 23 juin; 2° dimanche 30 juin; 3° dimanche 7 juillet; 4° dimanche 21 juillet; 5° dimanche 28 juillet; 6° dimanche 4 août.

Dimanche 14 juillet, *pas de conférence à cause de la Fête Nationale.*

A DEUX HEURES TRÈS PRÉCISES.

Le champ d'expériences de Vincennes est situé à l'extrémité de l'avenue de la Tourelle, près la redoute de Gravelle.

CHOIX DE BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES ET SUR CEUX QUI S'Y RAPPORTENT

Année 1889. — Février.

ARTS CHIMIQUES.

PRODUITS CHIMIQUES.

— 194928. — 24 décembre 1888, Jullian (les sieurs), représentés par Fabre, avenue de Pézenas, 42, à Béziers. — Soufre à l'hydrate de bioxyde de cuivre précipité.

— 194990. — 24 décembre 1888, Bruneau et Dusseldorp, représentés par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé pour la préparation industrielle de l'hydrogène.

— 195033. — 27 décembre 1888, Hébré, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de traitement des craies phosphatées permettant d'en séparer et d'en recueillir le phosphate de chaux tribasique.

— 195034. — 27 décembre 1888, Deninger, représenté par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé de fabrication de nitre et d'amidophénols au moyen des amides correspondants.

— 195035. — 27 décembre 1888, Parker et Robinson, représentés par Danzer, rue Pascal, 40, Paris. — Fabrication de l'iode au moyen de l'électrolyse.

— 195037. — 27 décembre 1888, Gillotaux, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé de décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque par les sulfades acides ou bisulfates et régénération du sulfate acide employé.

— 195044. — 28 décembre 1888, Lang, représenté par la Société Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Nouvelle composition dite : *Anti-encre* et servant à enlever les taches d'encres sur la peau humaine.

— 195148. — 3 janvier 1889, Brehier, représenté par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Appareil servant à transformer les phosphates naturels en phosphates solubles ou assimilables, à les rendre acides, voire même à isoler l'acide phosphorique à l'aide de gaz acide carbonique sous pression.

— 195360. — 14 janvier 1889, Baux, représenté par la Société Louis Gudman et Cᵉ, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Procédé de fabrication de musc artificiel et de carbones-nitro-hydrogénés du groupe $C^{11}H^{10}$.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIBLES.

— 195072. — 29 décembre 1888, Hoffmann, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Genre d'amorce fulminante.

CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMERIE.

— 195211. — 10 janvier 1889, Bricoult, représenté par Hagelstein, rue des Sept-Agaches, 6, Lille. — Composition de pâte savon.

ESSENCES, RÉSINES, CIRES, CAOUTCHOUC.

— 195049. — 28 décembre 1888, Bayard, représenté par la Société Matray et Cᵉ, boulevard Henry IV, 31, Paris. — Nouveau produit hydrofuge anticorrosif, antisalpêtreux, dit : *Emailline éoline, neptuline.*

BOISSONS.

— 195131. — 2 janvier 1889, Bergh, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé et appareil pour aérer et purifier le moût de bière et la bière.

195219. — 7 janvier 1889, Gerbel, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Préparation d'une boisson gazeuse faite avec le petit-lait.

VIN, ALCOOL, ÉTHER, VINAIGRE.

— 194933. — 27 décembre 1888, Ries, rue du Temple, 47, à Reims. — Nouveau système de bouchage hermétique pour les bouteilles à vin de champagne.

— 194996. — 24 décembre 1888, Legrand, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Enduit pour tonneaux en fer destinés au logement des boissons et autres liquides.

— 195062. — 29 décembre 1888, Pariaf-Javal (les sieurs), rue Ampère, 3, Paris. — Traitement des vins et autres liquides alimentaires.

— 195094. — 31 décembre 1888, Sores, représenté par la Société Saulter et de Mestral, rue Baillif, 11, Paris. — Perfectionnements dans le traitement des alcools industriels.

— 195127. — 4 janvier 1889, Varin, à Bar-le-Duc. — Filtre rapide pouvant servir au filtrage des vins, bières, alcools, etc.

SUBSTANCES ORGANIQUES, ALIMENTAIRES ET AUTRES, ET LEUR CONSERVATION.

— 194993. — 28 décembre 1888, Liebschutz, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau mastic permettant la fermeture hermétique de flacons de conserves sans altérer le goût des produits qu'ils renferment.

— 195032. — 27 décembre 1888, Maring, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Système économique de production et de conservation de la glace naturelle et son application à la conservation des substances alimentaires.

ARTS TEXTILES.

TEINTURE, APPRÊT ET IMPRESSION, PAPIERS PEINTS.

— 194949. — 22 décembre 1888, Becker, représenté par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé et appareil pour la teinture en noir d'aniline des fils de chaîne en coton.

— 195132. — 2 janvier 1889, Société dite : Farbenfabriken worm Friedr Bayer et Ce, représentée par Dittmar, avenue de l'Opéra, 37, Paris. — Procédé pour imprimer et teindre avec des matières colorantes azotées jaunes, rouges, jusqu'à rouges brunes, teignant directement.

MINES ET MÉTALLURGIE.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER.

— 194944. — 22 décembre 1888, Reuleaux, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Procédé de préparation des matières destinées à être soumises, soit à la chaleur voltaïque, soit au chauffage électrique combiné à l'électrolyse.

— 194958. — 24 décembre 1888, Petit-Devaucelle, rue de la Condamine, 35, Paris. — Procédé permettant de fabriquer industriellement l'aluminium pur ainsi que tous ses alliages.

— 195027. — 27 décembre 1888, Perrin, représenté par Derry, rue Condorcet, 48, Paris. — Procédé pour produire un alliage, nommé *argent couronné* et servant pour remplacer l'argent.

— 195063. — 29 décembre 1888, Prout et Murray, représentés par Carenou, rue de Chabrol, 67, Paris. — Perfectionnements dans le revêtement en cuivre ou en autres métaux ou alliages, du fer et de l'acier.

— 195073. — 29 décembre 1888, Reinfeld, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé pour produire par voie galvanoplastique des précipités métalliques pouvant être facilement enlevés.

PAPETERIE.

PATES.

— 195093. — 31 décembre 1888, Société anonyme l'Union des papeteries, représentée par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé de fabrication du parchemin végétal permettant l'obtention d'un produit moins sensible aux variations atmosphériques, plus résistant que le papier parcheminé et susceptible d'un plus grand nombre d'applications industrielles et domestiques.

ENGRAIS ET AMENDEMENTS.

— 195314. — 11 janvier 1889, Gabet, représenté par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36. — Paris. — Procédé d'extraction de l'azote des vidanges, eaux vannes et eaux ammoniacales quelconques.

Année 1889. — Mars.

ARTS CHIMIQUES.

PRODUITS CHIMIQUES.

— 195399. — 15 janvier 1889, Fill, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans les couleurs au plomb et leur mode de préparation.

— 195439. — 17 janvier 1889, Augé, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé de fabrication des sels d'alumine, sans trace de fer.

— 195450. — 21 janvier 1889, Laur, élisant domicile rue Saint-Férréol, 51, à Marseille. — Fabrication de l'alun de soude.

— 195458. — 18 janvier 1889, Donald, représenté par la Société Saulter et de Mestral, rue Baillif, 11, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication des chromates.

— 195480. — 19 janvier 1889, Bane et Ruffin, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris.

— 195487. — 19 janvier 1889, Gabet, représenté par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, à Paris. — Procédé de fabrication des alcalis potasse et soude.

— 195626. — 25 janvier 1889, Langlois-Langle, représenté par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Procédé d'épuration des lessives alcalines.

— 195611. — 28 janvier 1889, Pellerin, quai de Richebourg, 9, à Nantes. — Procédé de préparation de l'acide oxalique.

— 195711. — 29 janvier 1889, Société pour l'industrie chimique, à Bâle, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Fabrication du monoacémétamidophénol.

— 195917. — 6 février 1889, Société dite : Farbenfabriken vorm Fridr. Bayer et Ce, représentée par Dittmar, avenue de l'Opéra, 37, Paris. — Procédé de fabrication d'éther de para-amido-phénol et de ses composés de formule.

MATIÈRES COLORANTES, ENCRES.

— 195565. — 23 janvier 1889, Société dite : FARBENFABRIKEN VORM FRIEDR. BAYER ET Ce, représenté par Dittmar, avenue de l'Opéra, 27, Paris. — Procédé de fabrication des dérivés des diamidotriphénylleméthanes, substitués insymétriquement et de leurs sulfo-acides.

— 195605. — 24 janvier 1889, SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Préparation des matières colorantes grises, brunes ou de nuances analogues.

— 195801. — 1er février 1888, SOCIÉTÉ DAHL ET Ce, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé pour la production de l'acide sulfo-alpha-oxynaphtoïque et de matières colorantes tétrazoïques obtenus avec ces acides.

CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMS.

— 195492. — 21 janvier 1889, ERDMANN, représenté par la Société internationale des inventions modernes, boulevard Saint-Germain, 30, Paris. — Procédé de teinture à froid des cheveux et des plumes au moyen de paraphénylène-diamine ou d'autres bases analogues.

— 195510. — 21 janvier 1889, SOCIÉTÉ ANONYME DES PARFUMS NATURELS de Cannes, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Lessivages méthodiques pour appareils conjugués.

— 195788. — 1er février 1889, VON FROSCHANER, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Nouvelle composition saponacée et procédé pour sa fabrication.

SUCRE.

— 195674. — 28 janvier 1889, STAMMER, représenté par Fayollet, rue Drouot, 16, Paris. — Procédé pour augmenter la richesse en sucre des betteraves.

BOISSONS.

— 195607. — 24 janvier 1889, TSWETT, représenté par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Nouvelle boisson dite *Mat'ale.*

— 195669. — 24 janvier 1889, SCHNEIDER, représenté par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Procédé de préparation d'un malt colorant.

VIN, ALCOOL, ÉTHER, VINAIGRE.

— 195448. — 21 janvier 1889, CASTAGNET, à Avensan (Gironde). — Clarification des vins mildewsés.

— 195814. — 2 février 1889, GRAND, représenté par Pambrun, rue Rollin, 6, Paris.— Procédé pour affranchir et désinfecter les fûts en bois de mauvais goût.

SUBSTANCES ORGANIQUES, ALIMENTAIRES ET AUTRES, ET LEUR CONSERVATION.

— 195706. — 29 janvier 1889, MAISONHAUTE, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de conservation du lait par l'électricité.

— 195521. — 22 janvier 1889, LUNG, représenté par Carenou, rue de Chabrol, 67, Paris. — Nouveau produit alimentaire dit : *Reconstituant Lung*, et sa préparation.

ARTS TEXTILES.

TEINTURE, APPRÊT ET IMPRESSION, PAPIERS PEINTS.

— 195786. — 1er février 1889, Guitel, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Imitation des broderies d'or et d'argent.

MINES ET MÉTALLURGIE.

FER ET ACIER.

— 195871. — 5 février 1889, Société dite : The Redemann-Tilforl steel company, représentée par Chassevent, boulevard Magenta, 41, Paris. — Perfectionnements apportés à la fabrication de l'acier faible en vue de produire un acier affiné ou de haut degré.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER.

— 195869. — 5 février 1889, Kieffer, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveau procédé de traitement des mattes cuivreuses des carbonates et des oxydes de cuivre par le sulfate de fer, par la voie sèche et par voie humide.

— 195927. — 7 février 1889, Kruss, représenté par la Société Matray, Schmittbuhl et Ce, boulevard Henry IV, 31, à Paris. — Décomposition du nickel technique et de ses sels, et nickelage de toute espèce d'objets avec du nickel pur (ni) par le procédé de la galvanoplastie.

ENGRAIS ET AMENDEMENTS.

— 195718. — 30 janvier 1889, Savigny, représenté par les sieurs Freydier-Dubreul et Janicot, rue de l'Hôtel-de-Ville, 31, Lyon. — Perfectionnements dans la fabrication des engrais phosphatés.

PATES A PAPIER.

— 195644. — 26 janvier 1889, Andréoli, élisant domicile chez la dame veuve Andréoli, place Breda, 12, Paris. — Nouveau système de blanchiment de la pâte à papier.

CUIRS ET PEAUX, TANNERIE, ETC.

— 195746. — 30 janvier 1889, De Place, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé de tannage rapide par rotation des peaux, avec courants électriques continus ou leur suspension dans les jus tannants, avec courants électriques alternatifs.

— 195883. — 4 février 1888, Nowina, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de fabrication de cuir fin, souple et glacé, par utilisation de la culée du cheval, de l'âne et d'autres animaux.

Nouvelle série de composés d'aluminium.

Jusqu'à présent, on ne connaît aucune substance dans laquelle se trouve de l'aluminium, non à l'état d'aluminium, c'est-à-dire à celui d'aluminosum. Une découverte récente a fait disparaître cette anomalie.

Lorsqu'on fait fondre 58 parties de cryolite et 29.5 parties d'aluminium, on obtient un fluorure double, présentant la composition $2\,NaF.AlF^2$.

L'opération a été tentée la première fois dans un creuset de coke du gaz en excluant l'air pendant l'expérience entière au moyen d'un courant d'hydrogène. Le produit s'étant trouvé contaminé par du carbure d'aluminium, on répéta l'expérience dans un

creuset de fer poli intérieurement et logé dans un creuset de platine. La fusion fut maintenue pendant cinq heures, en prohibant l'accès de l'air atmosphérique pendant toute sa durée, comme on vient de le dire. Le résultat a été un composé blanc homogène, d'apparence semblable à celle de la cryolite et ayant exactement la composition indiquée plus haut.

Il est à espérer qu'on obtienne d'autres composés alumineux.

Ferro-manganèse à faible pourcentage de carbone.

Par Sergius Kern (de Saint-Pétersbourg).

(*Chemical News*, 15 février 1889.)

Feu M. R. Hatfield fabriquait un minéral très utile, connu sous le nom d'acier manganèse. Moins il contenait de carbone, meilleur était cet acier. Le ferromanganèse contenant 80 à 84 pour 100 de manganèse contient en même temps 5 à 6 pour 100 de carbone, comment éliminer ce dernier? Le manganèse s'oxyde si facilement que l'emploi du fourneau d'affinage est hors de question.

Nous croyons pouvoir proposer l'emploi du procédé de décarbonisation employé pour la production des fontes malléables au moyen du fer brut.

Le ferromanganèse riche en manganèse est fondu et coulé en lingots plats, aussi minces que possible. Ces lingots chauffés dans les boîtes en fonte emplies d'un mélange de trois quarts hématite, minerai pulvérisé, et un quart de chaux, mise elle-même en poudre.

Nous avons fait plusieurs expériences sur une petite échelle et elles ont eu du succès.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie Octave DOIN, éditeur, 8, place de l'Odéon, Paris.

Scènes et types du monde savant, par Victor Meunier, un volume in-12 de 364 pages, prix : 4 francs.

Sous ce titre, un de nos publicistes les plus courageux et les plus redoutés de beaucoup de nos savants, par sa persévérance et son zèle tout patriotique à poursuivre les intrigues et les abus qui se passent dans le monde savant, vient de publier un volume où il dénonce tout ce qui s'est passé de répréhensible depuis plus de cinquante ans, tant à l'Institut que dans nos centres scientifiques.

Ce récit remonte à plus de cinquante années. Contemporain ou à peu près de tout ce que l'auteur raconte, nous avons connu comme lui les intrigues si célèbres, racontées dans les annales de Saygey et de Raspail, de la coterie Cuvier-Brongniart qui faisait toutes les nominations de l'Institut, auxquelles succéda l'influence si puissante d'Arago. Nous connaissions la cupidité de certains membres faisant payer toutes leurs dépenses scientifiques par l'Institut et accaparant pour eux, leur famille et leurs protégés, au préjudice de savants méritants, toutes les places vacantes, les honneurs et les missions.

Nous pouvons donc, en connaissance de cause, certifier la vérité de ce que contient ce volume, qu'il est à désirer que les hommes du pouvoir lisent et méditent; quant à en faire des citations, c'est bien difficile, on aurait d'abord l'embarras du choix, et on se ferait des ennemis particuliers qu'il est inutile de laisser à ceux des nôtres qui doivent nous succéder; c'est peut-être déjà trop de recommander ce volume.

Bibliothèque de l'amateur photographe, manuel pratique de photographie, par A. Rossignol, chimiste, pharmacien de 1re classe. 2 volumes in-18 contenant : 1er volume. Principes généraux de la photographie. Optique. Instruments et produits. Procédés négatifs contenant 258 pages avec figures dans le texte et planches photographiques hors texte.

Librairie FIRMIN-DIDOT et Ce, 56, rue Jacob.

Les engrais. Engrais azotés. Engrais phosphatés, par MM. A. Muntz, professeur directeur des laboratoires à l'Institut agronomique et A.-Ch. Girard, chef adjoint des travaux chimiques au même laboratoire. Tome II. 1 volume de 604 pages.

La chimie des vins. Les vins naturels, les vins manipulés et falsifiés, par Antoine de Saporta. 1 volume in-18 de 156 pages avec figures intercalées dans le texte, prix : 2 francs. Chez J.-B. Baillière et fils, rue Hautefeuille, 19, à Paris. — Plusieurs des articles de ce volume ont déjà paru dans la *Revue des Deux-Mondes*.

Charles Henry. 2 brochures sur le cercle chromatique et le rapporteur esthétique.

Librairie GEORGES MASSON, Éditeur, 120, boulevard Saint-Germain.

La tour Eiffel de 300 mètres. Description du monument, sa construction, ses organes mécaniques, son but et son utilité, par Gaston Tissandier, avec une lettre autographe de M. Gustave Eiffel et son portrait. Brochure petit in-8o de 80 pages avec nombreuses gravures expliquant sa construction, prix : 1 franc.

M. G. Tissandier, tout le monde le reconnaît, a un talent hors ligne pour s'assimiler les descriptions les plus difficiles.

On se rappelle avec quel succès il a su analyser les travaux aéronautiques de Giffard. A cette époque, il a initié le public le plus étranger à ces questions à tous les détails de la construction des ballons, et Giffard lui a dû une bonne partie de sa popularité. Or ce qu'il a fait il y a dix ans pour Giffard, il le répète aujourd'hui pour le célèbre constructeur Eiffel, qui lui en marque toute sa reconnaissance dans une lettre que nous trouvons dans cette brochure. — *Résumé*. M. Gaston Tissandier est un habile homme et un excellent vulgarisateur doublé d'un savant distingué.

Précis de microbie médicale et vétérinaire, par le docteur L.-H. Thoinot, ancien interne des hôpitaux et E.-J. Masselin, médecin vétérinaire. Charmant volume in-32 de 408 pages, enrichi de 75 figures noires et en couleur avec un cartonnage coque et tranches sang de bœuf, faisant partie de la bibliothèque diamant de Georges Masson, 120, boulevard Saint-Germain.

Mathématiques et mathématiciens, par A. Rebière. — 1 vol. in-8o (3 fr. 50). Librairie Nony et Ce, 17, rue des Écoles.

« Le siècle, dit un historien contemporain, est de plus en plus dominé par les mathématiques. »

C'est à l'aide de courtes citations empruntées aux savants et aux penseurs que M. Rebière nous initie aux principes, aux méthodes, aux lois, en un mot à la *philosophie* des mathématiques. Il nous dit aussi rapidement leur histoire, leurs applications, leurs relations avec les autres sciences et même avec la morale, la politique, etc.

Sans équations ni figures géométriques, le livre que nous annonçons intéressera tous les esprits cultivés.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME IIIe. — IIe PARTIE

Livraison 572 AOUT Année 1889

LOI PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

COMMUNICATION FAITE A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BRITANNIQUE

dans sa séance du 4 juin 1889, consacrée à la mémoire de Faraday.

(Ne pas confondre cette communication avec un mémoire différent envoyé à la Société royale.)

Par M. D. MENDELEÏEFF (1).

Traduit du russe, par M. A. BACH.

Le grand honneur que m'a fait la Société chimique britannique en m'invitant à rendre hommage, par une communication scientifique, au nom inoubliable de Faraday, m'a décidé à prendre pour objet de cette communication la loi périodique des éléments, comme une spéculation chimique qui, dans ces dernières années, a attiré l'attention générale.

Dans la marche non interrompue des sciences en avant, il est bon de passer de temps à autre en revue les étapes déjà parcourues, surtout au point de vue des notions nouvelles destinées à généraliser, à embrasser dans leur ensemble, les faits qui nous arrivent journellement des laboratoires. Ceux-ci impriment aux sciences modernes un cachet que l'on chercherait en vain non seulement dans l'antiquité, mais même dans le siècle passé. L'idée de Bacon et Descartes sur la nécessité de donner pour base aux sciences l'expérience et la spéculation dans leur relation réciproque, cette idée ne se réalisa pleinement dans la chimie que grâce à ces institutions qui augmentèrent et élargirent l'expérience. Le contrôle tout pénétrant de l'expérience raffermit promptement le jugement correct, quoique prématuré, corrige et améliore le travail hâtif, démasque le parti pris et détruit les vues fausses, pourvu qu'on puisse en tirer des conséquences logiques susceptibles d'être vérifiées expérimentalement. Bon gré, mal gré, nous sommes tôt ou tard obligés d'admettre dans la science, non pas ce qui est attrayant, mais ce qui offre un accord entre la spéculation et l'expérience, c'est-à-dire, nous nous soumettons à la spéculation et à l'expérience vérifiées.

Il n'y a pas bien longtemps de cela, nombre de chimistes se refusaient à accepter les conséquences de la loi d'Avogadro et d'Ampère si largement appliquée par Gerhardt. On entend encore aujourd'hui les voix des adversaires ; mais elles retentissent en vain, tant qu'elles ne produisent pas de faits vérifiés. D'après les observations frappantes

(1) *Journal de la Société physico-chimique russe*, t. 21, n° 5, 28 mai (9 juin) 1889.

fournies par le spectroscope qui rendit possible l'analyse chimique des mondes éloignés, il semblait que les atomes même étaient sur le point d'être déterminés et que leur analyse chimique allait être réalisée. Mais les recherches spectroscopiques faites aux laboratoires ont démontré que les spectres sont produits non par les atomes, mais par les molécules formées par les atomes. Il est donc évident qu'il faut d'abord autant accumuler que possible de faits vérifiés pour avoir le droit de formuler de nouvelles théories qui se trouvent à la hauteur des conceptions déjà acquises de corps simple et d'atome. Mais, de même que l'ombre, le feuillage et les racines des plantes vivantes contribuent, en même temps que les restes des plantes déjà mortes, à la croissance de nouveaux êtres appelés à l'existence et garantissent l'épanouissement somptueux de la vie, de même les théories survivantes, avec les restes des théories condamnées, contribuent à la croissance de la production scientifique et garantissent le développement somptueux de la science sous les rayons des foyers d'énergie scientifique. De nos jours, ces foyers sont formés par des associations et des sociétés scientifiques.

Devant une de ces sociétés, qui compte parmi les plus puissantes et les plus anciennes, je prends la liberté de passer en revue le chemin qu'a fait, en vingt ans, la spéculation connue sous le nom de loi périodique, de même qu'il y a vingt ans — en mars 1869 — j'exposais devant une autre société, la jeune Société chimique russe, mes idées sur cette matière développées dans mon ouvrage : « Principes de chimie » que j'écrivais à cette époque.

Sans entrer dans des détails, je citerai les conclusions auxquelles j'étais arrivé en me servant du texte même de mon mémoire :

« 1° Les éléments rangés dans l'ordre croissant de leurs poids atomiques offrent une *périodicité* distincte de propriétés ;

2° Les éléments analogues dans leurs fonctions chimiques ont des poids atomiques qui, ou bien sont voisins (par exemple : Pt, Ir, Os), ou bien vont en augmentant successivement et uniformément (K, Rb, Cs) ;

3° La classification des éléments ou de leurs groupes par ordre croissant de leurs poids atomiques correspond à ce qu'on appelle leur *atomicité* et, jusqu'à un certain point, à la différence de leurs caractères chimiques, ce que l'on voit d'après la série Si, Be, B, C, N, O, F, et d'après les autres séries ;

4° Les corps simples les plus répandus dans la nature ont des poids atomiques *peu considérables ;*

5° Le poids atomique détermine les caractères chimiques de l'élément, de même que la molécule détermine les propriétés du corps composé ;

6° Il faut s'attendre à la découverte de nombreux corps simples jusqu'ici *inconnus*, analogues, par exemple, à Al et Si, et ayant des poids atomiques de 65 à 75 ;

7° On peut quelquefois corriger le poids atomique d'un corps simple si l'on connaît ses analogues. C'est ainsi que le poids atomique de Te doit être de 123 à 126, et non de 128 ;

8° Quelques *analogies* des éléments se découvrent d'après leurs poids atomiques.

Le but de mon mémoire serait pleinement atteint si je réussissais à appeler l'attention des investigateurs sur les rapports qui existent entre les poids atomiques des éléments *dissemblables*, rapports qui n'ont presque pas été étudiés jusqu'ici. Je crois que ce problème renferme la solution de l'une des plus importantes questions de notre science ».

Aujourd'hui encore, après vingt ans d'existence de la loi périodique, les conclusions que je viens de citer peuvent être considérées comme résumant complètement cette conception qui a acquis dans la chimie moderne le droit de cité.

En remontant à l'époque comprise entre 1860 et 1870, on pourrait indiquer trois séries de données sans lesquelles la loi périodique n'aurait pas pu être formulée et qui expliquent suffisamment son apparition.

En premier lieu, les poids atomiques des éléments ont incontestablement été fixés vers 1860, ce qui n'était pas le cas avant cette époque. Cela ressort clairement de ce fait qu'un congrès de chimistes de tous les pays fut tenu en 1860 à Carlsruhe, précisément dans le but d'arriver à un accord quelconque sur la désignation conventionnelle des atomes, sinon sur les idées qui s'y rattachaient. Quelques-uns des membres de cette société se rappellent probablement combien a été vain le désir d'arriver à un concordat et combien de terrain ont gagné à ce congrès les partisans de la doctrine unitaire, dont Canizzaro a été le représentant le plus en vue. Je me rappelle vivement l'impression qu'ont produite ses discours qui étaient exempts de tout compromis et dans lesquels on entendait parler la vérité même qui avait pris pour point de départ les vues d'Avogadro, de Gerhardt et de Regnault. Et, quoique le concordat ait échoué, le but du congrès a été atteint, car quelques années plus tard les idées de Canizzaro se trouvaient être les seules qui pussent soutenir la critique et définir les atomes « la plus petite quantité de corps simples qui entrent dans les molécules de leurs combinaisons ». Il n'y avait que ces poids atomiques véritables, et non des nombres conventionnels quelconques, qui pouvaient servir de base à une loi générale. Il suffit d'indiquer, pour tout exemple, le rapport entre les éléments suivants :

K = 39	Rb = 85	Cs = 133
Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137

En comparant les équivalents jusqu'alors employés :

K = 39	Rb = 85	Cs = 133
Ca = 20	Sr = 43.5	Ba = 68.5,

on voit totalement disparaître la succession dans les variations des poids atomiques, succession qui est tellement évidente lorsqu'on jette un coup d'œil sur les vrais poids atomiques.

En deuxième lieu, à cette époque et même avant, il était déjà parfaitement évident qu'il existait un rapport simple et général entre les poids atomiques des éléments analogues. Gladstone, Gmelin, Kremers, Cooke, Lehnssen, Pettenkofer, et surtout Dumas, ont indiqué beaucoup de faits de nature à faire naître cette hypothèse. C'est ainsi que Dumas compare aux radicaux organiques les groupes d'analogues suivants :

	Différence.		Différence.		Différence.		Différence
Li = 7		Mg = 12		P = 31		O = 8	
	16		8		44		8
Na = 23		Ca = 20		As = 75		S = 16	
	16		3 × 8		44		8 × 3
K = 39		Sr = 44		Sb = 119		Se = 40	
			3 × 8		44 × 2		8 × 3
		Ba = 68		Bi = 207		Te = 64	

et indique quelquefois des rapports surprenants, comme, par exemple :

F = 19
Cl = 35.5 = 19 + 16.5
Br = 80 = 19 + (16.5 × 2) + 28
J = 127 = (19 × 2) + (16.5 × 2) + (28 × 2).

Après avoir passé en revue, dans son ouvrage : « Theorien und Experimente zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente (1859) », les données relatives à ce sujet et indiqué une remarquable série d'éléments :

Cr = 26.2; Mn = 27,6; Fe = 28; Ni = 29; Co = 30; Cu = 31; Zn = 32.5,

A. Strecker dit : « Il est à peine admissible que tous les rapports ci-dessus cités entre les poids atomiques (ou les équivalents) des corps analogues dans leurs propriétés chimiques, ne soient dus qu'au pur hasard. Nous devons laisser pourtant à l'avenir le soin de découvrir la loi qui préside à ces rapports ».

Dans ces rapprochements, dans ces idées, on ne peut s'empêcher de voir un indice et, en quelque sorte, une évocation de la loi périodique. Vers 1860, le terrain était déjà tout préparé pour cette loi, et si elle n'a été énoncée que plus tard, la cause en réside, à mon avis, de ce que l'on comparaît entre eux les éléments semblables, en laissant de côté les éléments dissemblables. L'idée de mettre en regard *tous* les éléments au point de vue de leurs poids atomiques, était tellement étrangère à l'esprit de ceux qui s'intéressaient à la chimie, que la « vis tellurique » de de Chancourtois et la « loi des octaves » (Law of Octaves) de Newlands passèrent presque inaperçues, quoique ces conceptions se rapprochassent plus encore de la loi périodique que celles de Pettenkofer et Lehnssen. Dans ces tentatives, le problème avançait bien peu vers sa solution, parce que le fait brut occupait toujours la première place. Quelle loi pourrait-on détacher des « octaves », où Newlands avait rangé sans aucun lien apparent des éléments comme ceux-ci :

1re octave :	H,	F,	Cl,	CO et Ni,	Br,	Pd,	J,	Pt et Ir
7e octave :	O,	S,	Fe,	Se,	Rh et Ru,	Te,	Au,	Os ou Th.

Ces sortes de rapprochements semblaient purement arbitraires, d'autant plus que l' « octave » comprenait parfois non pas huit, mais dix éléments, et que Ba et V occupaient la même place, comme Co et Ni ou Rh et Ru (1). Quoi qu'il en soit, le fruit mûrissait, et aujourd'hui je vois clairement que de Chancourtois, Strecker et Newlands se rapprochaient le plus de la loi périodique et qu'il ne leur manquait que la décision d'élever leurs conceptions à cette hauteur d'où on voit la loi se refléter sur les faits.

Le troisième ordre de faits qui a provoqué la loi périodique des éléments, c'était l'accumulation d'un grand nombre de nouvelles données sur les éléments rares, nouvelles données qui décelèrent leurs relations diverses entre eux et avec les autres éléments. Sous ce rapport, les recherches de Marignac sur le niobium et celles de sir Henry Roscoe sur le vanadium ont une très grande importance. L'analogie frappante qui existe d'une part entre le vanadium et le phosphore et, d'autre part, entre le vanadium et le chrome rendait presque inévitables les rapprochements suivants entre : V = 51 et Cr = 52 ; Nb = 94 et Mo = 96 ; Ta = 182 et W = 184, en même temps qu'entre : P = 31 et S = 32 ; As = 75 et Se = 79 ; Sb = 120 et Te = 125. De ces rapprochements, il ne reste qu'un pas à la loi périodique.

On voit donc que la loi périodique découlait logiquement des spéculations et des données vérifiées qui existaient dans notre science à l'époque qui nous occupe ; elle n'est que leur expression plus ou moins systématique et unie. Mais où donc est le secret de cette singulière importance que la loi périodique a acquise depuis et qui la fait considérer comme une spéculation qui a déjà donné à la chimie quelque chose d'inattendu, qui promet beaucoup à l'avenir et qui donne une empreinte particulière et originale à bien des recherches chimiques ? C'est à l'élucidation de cette question que je consacrerai le reste de mon mémoire.

Dans cet ordre d'idées, nous mettons au premier plan ce fait que la loi périodique, aussitôt formulée, a rendu nécessaire le changement d'une grande partie des notions que les chimistes avaient l'habitude de considérer comme des faits acquis.

Disons en passant que la loi périodique, ayant attaqué les faits, a dès le début placé la question sur un terrain qui pouvait lui devenir funeste. Or, pendant les vingt années d'existence qu'a cette loi, tous les changements qu'elle exigeait ont été apportés dans les principes de la chimie, les faits ont cédé à la loi, prouvant par là qu'elle était l'abstraction la plus correcte des faits vérifiés. Cependant, nos abstractions dérivent souvent des détails si peu importants de notre science riche en faits, que ce ne sont que les spéculations embrassant un très grand nombre de phénomènes importants qui méritent l'attention. Nous allons examiner quels sont les phénomènes qui relèvent de la loi périodique.

---

(1) J.-A.-R. Newlands : *On the discovery of the Periodic Law*, 1884, London.

Notons tout d'abord que les fonctions périodiques sont connues depuis longtemps. L'esprit humain les comprend aisément et s'en sert toutes les fois qu'il s'agit d'exprimer des déviations d'une position stable, comme, par exemple, les oscillations du pendule. C'est une fonction périodique semblable qui, dans les éléments chimiques, s'est trouvée être en rapport avec la masse ou le poids des atomes. La notion primaire de la masse de la substance en général, et celle de la masse des atomes en particulier, appartiennent aux catégories logiques que la discipline de la science défend pour le moment d'aborder, car nous n'avons pas jusqu'ici de moyens de démembrer, d'analyser cette notion. Toujours est-il que tout ce qui, depuis Galilée et Newton, était connu sur les rapports fonctionnels des masses, tendait à montrer qu'à mesure que les masses augmentent, les fonctions variables croissent ou décroissent comme l'attraction des astres célestes. L'expression des phénomènes était toujours proportionnelle à la masse des corps, et pas une seule fois on n'a eu à constater, avec l'accroissement graduel des masses, *la périodicité de propriétés*, telle que nous la révèle la loi périodique des éléments chimiques. Dans l'étude des phénomènes de la nature, cette loi était une nouveauté qui — bien qu'elle n'ait pas touché au voile qui recèle la vraie notion des masses — a néanmoins indiqué que la solution du problème des masses des corps devait être cherchée dans celles des atomes, d'autant plus que toute masse n'est autre que la somme ou l'addition d'atomes chimiques qu'il serait peut-être mieux d'appeler « individus chimiques ». Car, disons-le en passant, bien que le mot grec *atome* ait la même signification que le mot latin *individuum* (individu), l'histoire et l'usage leur ont donné un sens tout différent, et les idées chimiques modernes sur les atomes se rapprochent du terme latin beaucoup plus que du terme grec.

La loi périodique a découvert la faculté qu'ont les individus chimiques de produire — en rapport avec les masses — une périodicité harmonique de propriétés. Les autres périodicités observées dans la nature, l'analyse mathématique s'en est emparée depuis longtemps pour les exprimer d'une manière précise et les livrer à l'expérience. Ce puissant instrument de la science aurait certainement résolu le problème qui se présente dans les éléments chimiques, si la loi périodique n'avait mis en relief un nouveau fait qui caractérise bien la fonction périodique des éléments.

En prenant sur l'axe des abscisses des longueurs proportionnelles aux angles et traçant des ordinates proportionnelles aux sinus ou aux autres fonctions trigonométriques, on obtient des courbes périodiques d'un caractère harmonique. Il semble d'abord qu'à mesure que le poids atomique augmente, les fonctions des propriétés des éléments varient aussi d'une façon harmonique. Mais ici on ne voit plus cette gradation non interrompue que l'on observe dans ces courbes, parce que la période renferme non pas la multitude infinie de points qui forment la ligne, mais un nombre *bien limité* d'éléments. Prenons un exemple. Les poids atomiques : Ag = 108; Cd = 112; In = 113; Sn = 118; Sb = 120; Te = 125; I = 127 varient avec une certaine gradation, et cette gradation se retrouve dans les variations de quelques-unes des propriétés de ces éléments. C'est ainsi, par exemple, que leur pesanteur spécifique va en diminuant graduellement :

10.5   8.6   7.4   7.2   6.7   6.4   4.9;

et que les oxydes supérieurs qu'ils forment vont en augmentant :

Ag^2O Cd^2O^2 In^2O^3 Sn^2O^4 Sb^2O^5 Te^2O^6 I^2O^7.

Mais joindre par une courbe continue les sommets des ordinates qui expriment une de ces propriétés, ce serait ne pas tenir compte de la loi des proportions multiples. Entre l'argent qui forme $AgCl$ et le cadmium qui forme $CdCl^2$, il n'y a pas d'éléments intermédiaires, et d'après la loi périodique, il ne peut même pas y en avoir, de telle sorte qu'une courbe continue ne ferait que fausser le sens de la loi, en faisant supposer, sur tous les points de la courbe, l'existence des éléments réels et des propriétés qui leur correspondent. Les périodes d'éléments revêtent ainsi un tout autre caractère que

les périodes usuelles si simplement exprimées par les géomètres. Ces points, ces nombres, ce sont les *sauts* de la masse, et non pas son évolution continue. Dans ces sauts, sans toute transition, dans cette absence de termes intermédiaires entre l'argent et le cadmium ou, par exemple, entre l'aluminium et le silicium, il faut voir un problème où l'application de l'analyse des quantités infiniment petites est impossible. C'est pour cela que les fonctions trigonométriques de Ridberg et Flavitzky, ou les oscillations du pendule suivant Crookees, ou les courbes cubes du Rev. Hooghton, proposées pour exprimer la loi périodique, ne peuvent donner une idée exacte des périodes d'éléments chimiques. Et si l'analyse géométrique s'empare un jour de la loi périodique, elle devra subir, dans cette circonstance, une modification spéciale. Elle devra indiquer d'une façon spéciale, non seulement les grandes périodes, comme celle-ci :

K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br,

mais encore les petites périodes analogues à la période suivante :

Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl.

Ce n'est que dans la « théorie des nombres » qu'on trouve des problèmes rappelant celui-ci. Des tentatives d'exprimer algébriquement les poids atomiques des éléments, deux seulement sont dignes d'attention, quoique toutes les deux ne puissent être considérées ni comme accomplies, ni comme promettant d'élucider la loi périodique. La tentative de Mills (1886), ne cherche même pas à arriver à ce but. L'auteur pense que tous les poids atomiques des éléments s'expriment par la fonction :

$$15\ (n - 0.9375\ t).$$

où n et t varient comme *nombres entiers* ; par exemple, pour l'oxygène $n = 2$, $t = 1$, d'où on a son poids atomique $= 15.44$. Pour Cl, Br et J, la valeur de n est respectivement de 3, 6, 9, et celle de $t = 3$, 6 et 9 ; pour K, Rb et Cs, on a $n = 3$, 6, 9 et $t = 14$, 18 et 20.

L'autre tentative appartient à B.-N. Tchitcherine (1888) et met en première ligne le problème de la loi périodique ; mais jusqu'ici elle n'a porté que sur les métaux alcalins. Tchitcherine a constaté l'existence d'un rapport très simple entre les volumes atomiques de tous les métaux alcalins. Suivant l'auteur, ces volumes peuvent être exprimés par la formule :

$$A\ (2 - 0.00535\ An),$$

où A représente le poids atomique, et $n = 8$ pour Si et Na, $= 4$ pour K, $= 3$, pour Rb, $= 2$ pour Cs. Si, par l'accroissement de la quantité A, n restait toujours égal à 8, le volume serait $= 0$, par $A = 46\ 2/3$, et atteindrait son maximum, par $A = 23\ 1/3$. La proximité du nombre 46 2/3 de la différence qui existe entre les poids atomiques des éléments analogues (par exemple Cs — Rb, J — Br., etc.), la proximité du nombre 23 1/3 du poids atomique du sodium, la nécessité d'avoir pour n des nombres entiers, et quelques autres considérations, tout cela porte Tchitcherine à voir, dans les rapports observés par lui, la clef du problème des éléments.

Pour se prononcer sur le système de Tchitcherine, il faut attendre qu'il l'ait formulé en entier. Ce que l'on peut dire dès à présent, c'est que des tentatives semblables à celles qui viennent d'être mentionnées, doivent nécessairement se reproduire et se multiplier, car la loi périodique a mis en évidence que la masse des atomes va en augmentant, non d'une façon continue, mais par sauts qui se rattachent directement à ces sauts que Dalton avait découverts dans la loi des proportions multiples : les périodes d'éléments s'expriment par la gradation RX, RX^2, RX^3 RX^4 et ainsi de suite jusqu'à RX^8 ; arrivée à ce point, l'énergie des forces combinantes s'épuise et une nouvelle période RX, RX^2, RX^3, etc., commence.

Ayant rattaché par de nouveaux liens la notion d'éléments chimiques à la théorie de Dalton sur la constitution multiple ou atomique des corps, la loi périodique a livré

à la philosophie naturelle un nouveau champ de spéculation. Kant pensait « qu'il existe dans l'univers deux objets qui provoquent l'admiration et la vénération des hommes : la loi morale au dedans et le ciel stellaire au-dessus de nous ». En approfondissant la nature des éléments et la loi périodique, il faut y ajouter un troisième objet : « la nature des individus élémentaires qui s'exprime partout autour de nous, » attendu que, sans ces individus, nous ne pourrions pas nous faire une idée du ciel stellaire même et que la notion d'atomes révèle à la fois la singularité des invidualités, la réitération infinie des individus, et leur sujétion à l'ordre harmonique de la nature.

En indiquant un nouveau mystère de la nature qui échappe encore à toute conception rationnelle, la loi périodique, aidée de quelques données de la spectroscopie, a fait revivre l'espoir très ancien et singulièrement tenace d'arriver par la spéculation, sinon par l'expérience, à la notion de la *matière primordiale unique*, espoir qui avait pris naissance dans l'imagination des philosophes grecs et passa, avec d'autres idées de l'époque classique, dans l'esprit de ceux qui héritèrent de leur civilisation. Ayant atteint à l'époque des alchimistes un développement qui exigeait une vérification expérimentale, cette idée rendit un grand service à notre science, en incitant les chercheurs à faire des observations et des expériences précises. Ces observations et ces expériences rendirent seules possible l'apparition ultérieure des Scheele, des Lavoisier, des Pristley et des Cavendish. Abandonnée pendant un certain temps, l'idée de la matière primordiale se réveilla de nouveau sous l'influence de la discussion provoquée par l'hypothèse de Prout sur la multiplicité des nombres représentant les poids atomiques. Et de nouveau, la méthode expérimentale ou inductive de l'étude de la nature tira de l'idée des pythagoriciens un profit incontestable, parce que les poids atomiques des éléments furent déterminés avec une précision jusqu'alors inconnue. Mais cette fois aussi l'idée ne soutint pas la vérification expérimentale. Stass lui-même ne parvint pas à briser le préjugé. Celui-ci devint même plus fort que jamais. Tout ce qui était neuf, insuffisamment étudié, peu expliqué, à commencer par les métaux rares et à finir par les nébuleuses à peine visibles, tout fut mis à contribution dans le but de justifier l'idée de la matière primordiale. L'analyse spectrale fait-elle son apparition comme un nouvel instrument puissant de la chimie, aussitôt on s'empresse de greffer dessus l'idée favorite. C'est ainsi que dans le *hélium* imaginaire (1) on s'efforce de tous les côtés de trouver la matière primordiale si longtemps désirée, sans se soucier le moins du monde de ce que la raie spectrale du hélium n'est visible que dans les spectres des éruptions solaires, de telle sorte que l'existence du hélium dans la nature est tout aussi problématique que celle de la matière primordiale elle-même. On ne tient également aucun compte de ce que la raie du hélium n'existe pas parmi les lignes Frauenhofer du spectre solaire et ne se conforme pas, par conséquent, à la brillante conception qui fait la force de l'analyse spectrale ; ni enfin, de ce que l'expérience démontre clairement la variation de l'intensité lumineuse des raies spectrales des corps simples avec la température et la pression. On peut donc supposer que la raie du hélium appartient à l'un des corps simples connus depuis longtemps qui est placé dans des conditions, inconnues dans nos laboratoires, de température, de pression et de gravité. L'idée de tirer des belles expériences de Lockyer sur les raies spectrales du fer dans l'atmosphère solaire, une preuve en faveur de la complexité de cet élément, repose évidemment sur un malentendu, car le spectre d'un corps composé n'est point égal à la somme des spectres de ses composants ; par conséquent, si le spectre du fer reste le même, les observations de Lockyer prouvent plutôt que, dans la tempéraṭnre du soleil, cet élément ne subit d'autre modification que celle qu'il subit dans l'arc voltaïque. Le déplacement d'une partie des raies spectrales du fer, avec la conservation des autres raies, s'explique d'après Kleiber (2), par le mouvement relatif de différentes couches de l'atmosphère solaire

(1) Le hélium est une substance dont l'onde spectrale a 0 millim. 0005875 de longueur.

(2) *Journal de la Société physico-chimique russe*, 1885, p. 147.

et par les lois Zellneriens de l'intensité relative de différentes raies spectrales. D'ailleurs, il ne faut pas oublier que la décomposition du fer en deux ou plusieurs éléments inconnus aurait pour résultat l'accroissement et non la réduction du nombre des corps simples déjà connus, ce qui nous éloignerait singulièrement de la matière primordiale unique.

Sentant l'insuffisance de la spectroscopie pour confirmer l'idée pythagorienne, ses partisans modernes se mirent à affirmer que la loi périodique la justifie pleinement, si bien que le célèbre Berthelot, dans son intéressant ouvrage : *Les origines de l'alchimie*, confond tout simplement l'idée fondamentale de la loi périodique avec les idées de Prout, des alchimistes et de Démocrite sur la matière primordiale unique (1). Etant donné que la loi périodique, qui a ses racines dans le sol sain et solide des recherches expérimentales, a été créée en dehors de toute notion de la nature intime des éléments, qu'elle ne résulte nullement de l'unité de leur matière et qu'elle ne se rattache point historiquement à cette relique des tourments de la pensée classique, elle fournit tout aussi peu d'indications sur l'unité de la matière et la complexité de nos corps élémentaires que la loi Avogadro-Gerhardt, la loi de la chaleur spécifique ou la spectroscopie elle-même.

Lorsqu'on cherche à approfondir l'origine de l'idée de la matière primordiale unique, il est facile de voir qu'elle avait pris naissance — à défaut d'induction de l'expérience — dans la tendance philosophique à trouver l'unité dans la variété apparente des individualités. A l'époque classique, cette tendance ne pouvait être satisfaite que dans les notions relatives au monde non matériel ; quand au monde matériel, il fallait avoir recours à une hypothèse où l'on admettait l'unité de la matière, parce qu'on n'était pas à même de se faire une idée de la possibilité même d'une autre sorte d'unité qui reliât les formes de la matière. Pour répondre à la même tendance légitime de la pensée scientifique, les sciences naturelles ont trouvé partout dans l'univers l'unité de plan, l'unité de forces et l'unité de matière, et les arguments concluants qu'elles fournissent, savent faire accepter à tout le monde ces sortes d'unité. Mais en admettant l'unité dans beaucoup de phénomènes, il est cependant nécessaire de se faire une idée de l'individualité et de la multiplicité qui se manifestent partout. On avait dit : donnez un point d'appui, et il sera facile de faire changer de place à la Terre. Dans un autre ordre d'idées il faut dire : donnez quelque chose d'individualisé, et il sera facile de comprendre la multiplicité. Autrement, l'unité comment pourrait-elle aboutir à la multiplicité? La science chimique a découvert, après un long labeur, l'individualité des éléments chimiques, et pour cette raison, elle peut non seulement analyser, mais encore synthétiser, elle sait comprendre et embrasser l'unité et la multiplicité, l'universalité et l'individualité. Ce qui est unité et universalité — comme le temps et l'espace, la force et le mouvement — varie consécutivement, admet l'interpolation en manifestant toutes les phases intermédiaires. L'individualité et la multiplicité, — comme nous-même, comme les corps simples de la chimie, comme les termes d'une fonction périodique d'éléments, comme la loi des proportions multiples de Dalton, — se caractérisent autrement : on y voit partout — sous l'unité fondamentale — des sauts, des solutions de continuité, des points échappant à l'analyse, une absence de termes intermédiaires. La chimie a trouvé des réponses aux questions relatives à la cause de la multiplicité, et, se tenant à la notion d'éléments multiples soumis à la discipline d'une loi générale, elle indique la place de l'individualité et présente la négation de la « disparition dans l'universel » des Hindous. Cette place de l'individualité est tellement limitée par l'unité toute-puissante, qu'elle n'est qu'un point d'appui pour comprendre l'unité dans la multiplicité.

Ayant indiqué les éléments métaphysiques de l'idée de la matière unique de tous les corps, je crois utile de m'arrêter quelque peu sur une autre idée se rattachant à la précédente, relative à la complexité des corps simples admis en chimie, notamment sur un

---

(1) *Les origines de l'alchimie*, p. 313.

fait particulier qui, ayant trait à la loi périodique, est quelquefois censé confirmer l'idée précitée.

En 1883, le docteur Pelopidas présentait à la Société physico-chimique russe une note sur la périodicité des radicaux hydrocarbonés ou le parallélisme remarquable qu'il avait observé entre les variations des propriétés des radicaux et les variations de celles des éléments rangés en groupes. Un parallélisme analogue a été indiqué par le professeur Carnelli en 1886. L'idée de Pelopidas deviendra claire, si nous écrivons, par exemple, une série de radicaux contenant 6 atomes de carbone :

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C^6H^{13}	C^6H^{12}	C^6H^{11}	C^6H^{10}	C^6H^9	C^6H^8	C^6H^7	C^6H^6

Le premier radical se combine, comme les éléments du premier groupe, à Cl, OH, etc., pour former des dérivés de l'alcool hexylique $C^6H^{13}(OH)$. Avec le décroissement du nombre d'atomes d'hydrogène, la puissance de combinaison des radicaux augmente: C^6H^{12} s'unit déjà à 2 atomes de chlore, C^6H^{11} à 3 atomes, etc. Les derniers groupes renferment des radicaux acides; par exemple, C^6H^8, qui, comme le soufre, forme un acide bibasique $C^6H^8O^2(OH)^2$, homologue de l'acide oxalique. Le parallélisme va encore plus loin, parce que C^6H^5 est de nouveau un radical monoatomique et constitue le point de départ d'une nouvelle série de dérivés aromatiques qui sont si analogues aux corps gras. Je citerai encore un autre exemple parmi les faits exposés par Pelopidas. En partant du radical $N(CH^3)H^3$ ou NCH^6 (mononométhylammonium) qui offre une grande analogie avec les métaux alcalins du premier groupe, on arrive par la perte graduelle d'hydrogène, au composé CN (septième groupe) depuis longtemps assimilé aux halogènes qui forment le septième groupe périodique.

La conclusion la plus importante qu'on puisse, à mon avis, tirer de ce parallélisme, c'est que la loi périodique, si manifeste dans les éléments chimiques, a une application beaucoup plus étendue qu'on ne le croit, et qu'elle découvre de nouveaux horizons visuels en ce qui concerne les évolutions chimiques. Mais, tout en admettant cette analogie entre la périodicité des éléments et celle des radicaux composés, il ne faut pas oublier que le passage du premier groupe aux groupes suivants se caractérise, dans les périodes de radicaux hydrocarbonés, par un *décroissement* de masse, tandis que dans les périodes d'éléments chimiques, il y a *accroissement* de masse. Il est impossible d'identifier ces deux sortes de périodicité sans méconnaître les lois des masses et de la gravitation, qui constituent les pierres angulaires de la science naturelle, et la notion de corps simples elle-même qui fut énoncée cent ans après les principes immortels de Newton.

Tout ce que je viens de dire, ainsi que la vanité de toutes les tentatives ayant pour but de trouver des preuves expérimentales ou spéculatives en faveur de la complexité des éléments et de l'existence de la matière primordiale, nous mènent à la conclusion que ces idées doivent être rangées parmi les idées utopiques. Contre les utopies, la lutte n'est possible que par la liberté d'opinions, l'expérience et d'autres utopies. Dans la république des doctrines scientifiques, la liberté d'opinions est garantie; c'est cette liberté qui me permet de m'élever contre la doctrine si répandue de la matière unique des corps simples. Quant aux expériences, il en a été tant fait dans le but de confirmer cette doctrine, qu'il serait singulièrement instructif de les réunir ensemble pour prévenir au moins la réitération des anciens insuccès. En fait de nouvelles utopies qui peuvent aider à combattre celles depuis longtemps connues, je crois utile de citer une fantaisie d'un de mes auditeurs, qui pensait que le poids des corps ne tient point à la masse de substance, mais aux caractères du mouvement dont sont animés ses atomes. Suivant ce nouvel utopiste, les atomes, dans leur essence, peuvent être ou identiques, ou différents, — nous n'en savons rien; nous ne connaissons les atomes qu'à l'état de mouvement qu'ils gardent tout aussi bien que les astres célestes. Leurs poids ne varient que suivant le genre et la quantité de mouvement qui leur est particulier. Un atome lourd est peut-être plus simple qu'un atome léger. Les atomes de mercure sont peut être moins complexes que les atomes d'hydrogène; seulement, l'espèce de leur

mouvement les rend plus lourds. Le fait, établi par Pelopidas, que les radicaux hydrocarbonés, en diminuant de poids par la perte d'hydrogène, varient périodiquement comme les éléments varient par l'accroissement du poids de leurs atomes, notre utopiste le considérait même comme une preuve en faveur de cette hypothèse que ce sont les éléments les plus lourds qui sont les moins complexes et *vice versâ*.

En ce qui touche les utopies, le proverbe français : « La critique est aisée, l'art est difficile » doit évidemment être modifié, car les utopies sont beaucoup plus faciles à faire qu'à critiquer. Ayant pris naissance dans des faits vérifiés, la doctrine des éléments, la théorie de leurs masses et celle de la variation périodique de leurs propriétés provoquent probablement des hypothèses utopiques, avant tout, parce qu'elles n'ont pas été prévues par aucune des variantes de la pensée métaphysique et qu'elles constituent, comme la loi de la gravitation, un résultat de la science naturelle. Deux siècles s'écoulèrent depuis la renaissance de l'idée de la gravitation, et sans en connaître jusqu'ici la cause primordiale, nous sommes obligés de la considérer comme fondamentale dans la philosophie naturelle, sachant qu'elle nous a permis de voir beaucoup plus loin que ne le pouvaient, ni ne le peuvent les métaphysiciens avec leur intelligence soi-disant universelle. Cent ans après la loi de la gravitation, se fit jour l'idée des corps simples qui engendra la chimie moderne; et pourtant, depuis Lavoisier et Dalton, nous sommes tout aussi peu avancés dans l'intelligence de la nature des corps simples que dans l'intelligence de celle de la gravitation. La loi périodique ne compte qu'une vingtaine d'années d'existence. Est-il surprenant que, ne sachant rien des causes de la gravitation et des masses, ni de la nature des éléments, nous ne comprenions pas la cause de la loi périodique? Ce n'est qu'en accumulant des lois vérifiées, c'est-à-dire en aidant à la recherche de la vérité, que nous pouvons espérer lever peu à peu le voile qui cache les causes des mystères de la nature, découvrir leur relation réciproque. Comme le télescope et le microscope, ces mystères sont des moyens pour élargir le champ de notre vision intellectuelle. Je vais donc examiner d'une façon aussi brève que possible ce que la loi périodique a fait pour agrandir le domaine scientifique.

Avant la loi périodique, les corps simples se présentaient comme des phénomènes accidentels, dépourvus de tout lien apparent. Il n'y avait pas de raisons pour s'attendre à la découverte de nouveaux éléments, et ceux que l'on venait à découvrir n'offraient, dans leurs propriétés, rien de prévu. La loi périodique a la première permis de prévoir les éléments chimiques non encore découverts, et en même temps les nouveaux éléments, avant leur découverte, pouvaient déjà être caractérisés par une foule de propriétés. Nous connaissons aujourd'hui trois exemples incontestables de corps simples prévus par la loi périodique et dont les propriétés étaient identiques à celles indiquées à l'avance. Je n'ai pas besoin de parler des découvertes brillantes de Lecoq de Boisbaudran, de Nilsson et de Winkler. Le premier a obtenu le *gallium* qui correspondait à l'ékaaluminium de mon système périodique; le deuxième a découvert le *scandium*, que j'avais désigné sous le nom d'ékabore, et le troisième a isolé le *germanium*, qui correspondait exactement à l'ékasilicium prévu par le système périodique. Quand, en 1871, je décrivais devant la Société chimique russe les propriétés dont devaient jouir ces éléments, je ne pensais pas que j'aurais l'occasion de les invoquer devant la Société chimique britannique comme une preuve réelle de la justesse et de l'universalité de la loi périodique. A présent que ce bonheur m'est échu, je dis hardiment que la loi périodique, ayant élargi l'horizon visuel, exige comme instrument de nouveaux perfectionnements, pour que la prévision de nouveaux éléments non encore découverts puisse se faire avec le degré voulu de certitude (1).

---

(1) Je prévois, par exemple, quelques-uns des éléments encore inconnus, mais avec moins de certitude qu'auparavant. Je n'en indiquerai ici qu'un seul.

Dans la série comprenant Hg = 200; Tl = 204; Pb = 206; Bi = 209, il devrait y avoir, après le bismuth, un élément analogue au tellure que nous appelons provisoirement *duitellure* Dt. Son poids atomique serait voisin de 212, et il pourrait former DtO^3. A l'état libre, ce corps simple offrirait un métal

Je me permets d'indiquer encore quelques autres points que la chimie a découverts à l'aide de son nouvel instrument, et qu'il lui aurait été impossible de voir sans le concours de la loi périodique. Je me bornerai ici aux corps simples et aux oxydes.

Avant la loi périodique, les poids atomiques des éléments n'étaient que des nombres empyriques, si bien que l'équivalent et l'atomicité obtenus pouvaient être critiqués, non au point de vue de leur conformité avec les données déjà connues, mais seulement au point de vue des méthodes employées par les expérimentateurs. On était donc réduit à avancer à tâtons, à subir le fait au lieu de le posséder, quoique, depuis Dalton, le système tout entier de connaissances chimiques fût soumis aux conclusions que l'on tirait des données ainsi acquises. Je ne m'appesantirai pas sur les méthodes dont s'est servie la loi périodique pour se rendre maîtresse de ces sortes de faits. Je rappellerai simplement que, pour l'*indium* et le *cérium*, elle a fait changer l'atomicité antérieurement établie et a assigné à leurs dérivés une autre constitution moléculaire que celle qui était généralement admise. La triatomicité de l'yttrium, indiquée pour la première fois par la loi périodique (1870), a paru tellement probable que le professeur Cleve et, après lui, tous les autres investigateurs des métaux rares, non seulement l'ont acceptée comme un fait acquis, mais l'ont attribuée encore, sans autres raisons plausibles, à tous les métaux céritiques et gadolinitiques si peu étudiés, surtout après que Hillebrand a déterminé la chaleur spécifique du lanthane et du didyme et confirmé la prévision de la loi périodique. Mais, dans ce cas, surtout pour le didyme, on rencontre une série de difficultés qui tiennent en grande partie à la rareté relative et à la connaissance imparfaite des éléments qui accompagnent le didyme. Les résultats beaucoup plus nets obtenus pour le *beryllium*, le *scandium* et le *thorium* sont à beaucoup d'égards dus à la loi périodique. Quoique Avdieïeff ait, il y a longtemps, proposé d'accepter pour l'oxyde de béryllium la formule magnésiale (BeO), bien des circonstances, même la chaleur spécifique et l'isomorphie, plaidaient tellement en faveur de la formule du type alumine (Be^2O^3) que cette dernière était généralement admise et semblait définitivement établie. Mais cette formule était contraire à la loi périodique qui exigeait la formule BO et le poids atomique Be = 9, parce que, par le poids atomique Be = 13.5, ce métal n'avait pas de place dans le système périodique. Le malentendu a duré plusieurs années. J'ai

---

gris, aisément fusible, cristallin et peu volatil, dont le poids spécifique serait voisin de 9.3, et qui serait susceptible de s'oxyder en DtO^2 (bioxyde de duitellure), possédant à la fois des propriétés d'acide et de base faiblement prononcées. Par l'oxydation énergique, ce bioxyde formerait un oxyde supérieur instable DtO^3, qui par ses propriétés rappellerait PbO^2 et Bi^2O^5. L'hydrogène duitelluré, si toutefois il est capable d'exister, serait encore moins stable que l'hydrogène telluré H^2Te. Les composés duitelluriques seraient aisément réductibles et le métal lui-même formerait des alliages caractéristiques et définis avec d'autres métaux.

[La prédiction de M. Mendeleïeff concernant la découverte de cet élément vient, paraît-il, de se réaliser. Nous apprenons que, dans la séance du 6 juin de la *Société chimique britannique*, lecture a été donnée d'un Mémoire relatant les recherches expérimentales de M. Brauner sur la loi périodique. L'auteur décrit les expériences qu'il a faites dans le but de déterminer le poids atomique du tellure. Il a employé *onze* méthodes différentes, mais toutes ont donné des résultats discordants qui variaient de 125 à 140. M. Brauner a réussi à préparer du tétrabromure de tellure pur et, d'après l'analyse de ce composé, il a obtenu la valeur Te = 127.6 (par O = 16). Or ce nombre est en désaccord avec la place que le tellure occupe dans le système périodique. S'étant assuré que ce désaccord ne pouvait pas être attribué à des erreurs d'expérience, l'auteur s'est vu forcé de reconnaître que ce que l'on considérait jusqu'ici comme du tellure pur contenait des éléments étrangers. Et, en effet, en soumettant des solutions de tellure à la précipitation fractionnée, M. Brauner a obtenu une foule de substances dont quelques-unes sont indubitablement de nouveaux éléments. Un de ces éléments que l'auteur propose de nommer *austriacum* ou *austrium* (M. Brauner est professeur de chimie à l'Université de Prague) est en toute probabilité le *duitellure* (Dt = 212) dont parle plus haut M. Mendeleïeff. Les analyses de M. Brauner ont démontré que cet élément a un poids atomique très voisin de celui indiqué par ce grand savant.

Nous applaudissons de tout cœur à ce nouveau triomphe de la science dans la personne de l'auteur de la loi périodique. A. B.]

entendu bien des fois dire que la question du poids atomique du béryllium menaçait d'ébranler l'universalité de la loi périodique. Nombre de chimistes ont pris part à la discussion scientifique relative au béryllium, parce qu'on voyait sans doute qu'il s'agissait ici de choses beaucoup plus importantes que le poids atomique d'un élément relativement rare. La loi périodique s'est élucidée dans cette discussion et les relations réciproques des différents groupes d'éléments sont devenues plus claires que jamais. Les recherches de Nilsson et Petersson ont définitivement tranché la question en faveur de la loi périodique. En ayant appelé à la loi supérieure (celle d'Avogadro-Gerhardt) qui seule rend certains les poids atomiques et les atomicités, Nilsson et Petersson ont trouvé que la densité de la vapeur du chlorure de béryllium $BeCl^2$ exigeait que le béryllium fût un métal biatomique et non triatomique. Je pense que cette victoire de la manière de voir d'Avdieïeff a pour l'histoire de la loi périodique une importance aussi grande que celle de la découverte du *scandium*.

Le fait que le *thorium* s'est effectivement trouvé être un élément tétratomique $Th = 232$, comme l'exigeait Chidenius et la loi périodique, est passé presque inaperçu, sans doute parce que Chidenius n'a pas trouvé d'adversaire, en ce qui concerne le thorium, parmi les investigateurs des métaux rares. Et cependant, dans le système périodique, le *thorium* et l'*uranium* ont une très grande importance, comme termes extrêmes qui possèdent les poids atomiques les plus élevés parmi tous les éléments connus. Le changement du poids atomique de l'*uranium* ($U = 240$ au lieu de $U = 120$) a attiré beaucoup plus l'attention, parce qu'il a été provoqué par la loi périodique, et rien que par cette loi. A présent, après les recherches de Roscoe, Rammelsberg, Zimmermann et autres, recherches qui donnèrent une fois de plus raison à la loi périodique, le poids atomique élevé de l'uranium est généralement reconnu.

Ayant ainsi fait ressortir la nécessité de changer les poids atomiques de nombre d'éléments jusqu'alors insuffisamment étudiés, la loi périodique a permis de découvrir les erreurs commises dans la détermination des poids atomiques de quelques éléments, dont l'atomicité et le rapport avec les autres éléments semblaient avoir été bien déterminés. Je citerai ici trois cas dont l'importance est incontestable : le *tellure*, le *titane* et le *platine*. Berzélius, avec ses procédés exemplaires d'analyse, avait assigné au *tellure* le poids atomique $Te = 128$. Or la loi périodique voulait que le poids atomique du tellure fût inférieur à celui de l'iode, auquel Stass donnait, à la suite de recherches très concluantes, pour poids atomique $I = 126.5$ à 127. Le professeur B. Brauner s'est chargé de mettre en lumière cette question, et, par une série d'analyses, il a démontré que le poids atomique du tellure était effectivement inférieur à celui de l'iode et était voisin de 125. Pour le *titane*, les recherches étendues de Thorpe ont également justifié le poids atomique $Ti = 48$ exigé par la loi périodique. Ce nombre, antérieurement établi par Rose, a été révoqué en doute par Pierre et autres. Les prévisions de la loi périodique se sont aussi confirmées en ce qui concerne la série Os, Ir, Pt, Au, où un accroissement de poids atomiques devait avoir lieu, tandis que les nombres obtenus par Berzélius, Rose et autres étaient, à l'époque de l'apparition de la loi périodique, ceux-ci :

$$Os = 200; \quad Ir = 197; \quad Pt = 198; \quad Au = 196.$$

Or les recherches de Seubert, Dittmar et M'Arthur ont démontré que le poids atomique du *platine* est voisin de 196, si l'on admet $O = 16$ (comme le proposent Marignac, Brauner et autres); le poids atomique de l'*osmium* a été trouvé par Seubert inférieur à celui du platine et voisin de 191; quant à l'*or*, les travaux de Krüss, Thorpe et Laurie ont définitivement établi que son poids atomique est supérieur à celui du platine et se rapproche de 197 (par $O = 16$).

Il s'est donc trouvé que les poids atomiques dont la loi périodique exigeait la modification devaient effectivement être modifiés suivant les indications des expériences vérifiées. Par conséquent, la loi périodique offre un instrument pour la vérification des poids atomiques établis expérimentalement; et si les régularités périodiques, découvertes par Ridberg (1885) dans les différences de poids atomiques et exprimées par Bazaroff

(1887) en rapports atomiques d'éléments voisins, sont encore perfectionnées, cet instrument fournira des moyens pour contrôler d'une façon plus efficace les données expérimentales relatives aux poids atomiques.

Je ferai encore observer que la loi périodique a non seulement permis de se rendre compte de la variation successive des propriétés chimiques (1), mais elle a encore démontré que quelques-unes des propriétés physiques des corps simples sont également sujettes à variation périodique. Lors du congrès des naturalistes russes tenu au mois d'août 1869, j'ai fait une communication sur les rapports qui existent entre les poids spécifiques et les poids atomiques des corps simples. L'année suivante, le professeur Lothar Meyer (2) a traité le même sujet avec plus de détails dans son mémoire bien connu et a beaucoup contribué à répandre la connaissance de la loi périodique. Carnelli, Laurie, L. Meyer, Austen et autres ont ensuite appliqué la loi périodique à la variation des propriétés magnétiques des corps simples, à leur température de fusion, à la chaleur de formation de leurs composés halogénés et même à quelques propriétés mécaniques, comme le coefficient d'élasticité, etc. Les résultats obtenus dans cette voie sont tellement connus (3) que je crois inutile d'insister et passe à l'examen des oxydes.

Ayant fait ressortir l'accroissement successif de la puissance de combinaison des éléments vis-à-vis de l'oxygène, accompagné du décroissement de leur puissance de combinaison vis-à-vis de l'hydrogène, la loi périodique a établi la même limite pour la première, que l'on connaissait depuis longtemps pour la dernière. Un atome d'un élément ne peut fixer plus de quatre atomes d'hydrogène ou d'oxygène, et si CH^4 et SiH^4 sont les composés hydrogénés supérieurs, RuO^4 et OsO^4 sont les composés oxygénés supérieurs, comme le sont $HClO^4$, H^2SO^4, PH^3O^4. Il a fallu admettre des types d'oxydes, comme on a reconnu des types de composés hydrogénés (4). La loi périodique a démontré, par exemple, que la puissance de combinaison des métalloïdes vis-à-vis de l'oxygène est déterminée par leur puissance de combinaison vis-à-vis de l'hydrogène, et que *la somme des équivalents des deux gaz est*, *pour tous les éléments*, *égale à* 8. Ainsi, par exemple, le chlore, qui s'unit à un atome ou équivalent d'hydrogène, ne peut fixer

---

(1) Ainsi, par exemple, dans la période typique :



on voit clairement le passage des métaux franchement alcalins aux métalloïdes franchement acides, comme les halogènes.

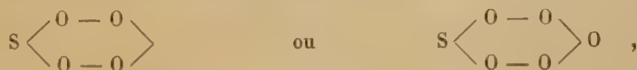
(2) *Liebig's Annalen*, vol. 7, 1870.

(3) Dans les spectres des corps simples, il existe une périodicité évidente : premièrement, parce que les recherches de Hartley, Ciamician et autres ont démontré l'homologie des spectres des corps simples analogues; deuxièmement, parce que les métaux alcalins ont des spectres plus simples que les métaux des groupes suivants; et troisièmement, parce que, entre les spectres complexes du manganèse et du fer, d'une part, et les spectres non mois complexes du chlore et du brome, d'autre part, il existe un certain degré de similitude qui correspond au rapprochement entre ces éléments que fait la loi périodique.

(4) On supposait jadis que l'oxygène, étant un élément diatomique, pouvait entrer dans toutes sortes de groupements atomiques, et il était impossible de prévoir où devait finir l'addition. Il n'était point du tout clair, pourquoi le soufre, qui formait



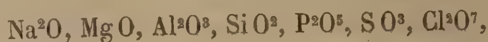
ne pourrait pas contracter de combinaisons plus oxygénées, comme



alors que d'autres éléments, comme le chlore, formaient des composés analogues, par exemple à Cl — O — O — O — O — K.

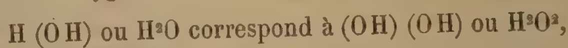
plus de sept équivalents d'oxygène pour former Cl^2O^7; l'atome de soufre se combine à deux équivalents d'hydrogène et ne peut s'unir à plus de six équivalents ou trois atomes d'oxygène. Il en résulte que l'atomicité des éléments, que l'on détermine d'après leurs composés hydrogénés, n'est pas une propriété fondamentale des corps simples et qu'il faut modifier la théorie de l'atomicité, si l'on veut arriver à un principe général qui puisse expliquer la constitution de toutes sortes de molécules complexes. Ce n'est qu'au cas du carbone, qui est tétravalent vis-à-vis de l'hydrogène, ainsi que vis-à-vis de l'oxygène, que s'appliquent la théorie de la conservation des valences et celle de l'union des éléments par une quantité déterminée d'affinité. Mais je serais entraîné trop loin, si je voulais développer dans leurs détails les conséquences des considérations que je viens d'exposer. Je me bornerai donc à indiquer un seul fait dont l'interprétation, au point de vue de la loi périodique, offre beaucoup d'intérêt.

Les oxydes supérieurs salifiables, dont la formation est prévue par la loi périodique, par exemple, pour la petite période :



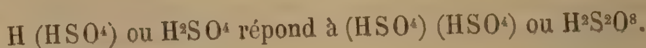
$$Na^2O,\ MgO,\ Al^2O^3,\ SiO^2,\ P^2O^5,\ SO^3,\ Cl^2O^7,$$

doivent être distingués des oxydes encore plus élevés qui correspondent au peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée), et revêtent le caractère de véritables peroxydes. On connaît depuis longtemps les peroxydes Na^2O^2, BaO^2, etc. La faculté de former ces sortes de peroxydes a, dans ces dernières années, été reconnue au chrome, au soufre, au titane et à plusieurs autres éléments, et il m'est arrivé d'entendre dire que des découvertes semblables pouvaient révoquer en doute les conséquences de la loi périodique relatives aux oxydes. N'étant point de cet avis, je ferai avant tout observer que tous ces peroxydes ont des propriétés communes qui les distinguent des véritables oxydes supérieurs salifiables. Il suffirait de citer leur décomposition, facile par les agents de contact, leur incapacité de former des sels du type ordinaire, et la faculté qu'ils ont de se combiner aux autres peroxydes (comme l'eau oxygénée se combine au peroxyde de baryum, fait découvert par Schöne). Puis, il faut noter que quelques groupes d'éléments se distinguent surtout par leur tendance à former des peroxydes. C'est ainsi, par exemple, que, dans le groupe VI, on connaît bien les peroxydes de soufre, de chrome et d'uranium, et si les recherches commencées dans cette voie continuent, on viendra probablement à découvrir, dans la formation des peroxydes, une périodicité particulière qui, dès à présent, nous fait supposer chez le molybdène et le tungstène une tendance à la formation relativement facile de peroxydes. Pour se rendre compte de la constitution de ces peroxydes, il suffit de prendre en considération le fait que l'acide persulfurique est à l'acide sulfurique ce que l'eau oxygénée est à l'eau, parce que :



$$H\,(OH)\ \text{ou}\ H^2O\ \text{correspond à}\ (OH)\,(OH)\ \text{ou}\ H^2O^2,$$

de même que :



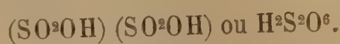
$$H\,(HSO^4)\ \text{ou}\ H^2SO^4\ \text{répond à}\ (HSO^4)\,(HSO^4)\ \text{ou}\ H^2S^2O^8.$$

Des rapports analogues se voient partout, en concordance avec le principe des substitutions que je tâche depuis longtemps de faire considérer comme une des spéculations chimiques résultant de la loi périodique. Ainsi, au même acide sulfurique considéré au point de vue de son hydroxyle et représenté par la formule :



$$HO\,(SO^2OH),$$

correspond l'acide dithionique :



$$(SO^2OH)\,(SO^2OH)\ \text{ou}\ H^2S^2O^6.$$

De même, à l'acide phosphorique $HO\,(POH^2O^2)$ répond l'acide sous-phosphorique de Saltzer :



$$(POH^2O^2)\,(POH^2O^2)\ \text{ou}\ H^4P^2O^6,$$

et, pour cette raison, il est à croire que si l'acide perphosphorique (répondant au peroxyde de phosphore) vient à être obtenu, il aura pour formule :



$$(H^2PO^4)^2 \text{ ou } H^4P^2O^8 = 2H^2O + 2PO^3 \ (1).$$

Les peroxydes supérieurs jusqu'ici connus sont : le peroxyde d'uranium UO^4, obtenu par Fairley (2), et le peroxyde d'osmium OsO^4. La découverte des peroxydes, loin d'infirmer la loi périodique, corrobore la manière de voir qui s'en inspire, et il est à espérer que l'étude plus approfondie de ces sortes de composés démontrera que les principes qui découlent de cette loi s'appliquent à la chimie dans toutes ses parties.

En terminant cet exposé rapide des faits qui se rattachent aux oxydes, je ferai observer que c'est justement sur ces composés oxygénés, qui constituent la majeure partie des substances en notre possession, que l'on voit le plus clairement s'exercer l'influence de la loi périodique. Cette loi préside aux propriétés physiques et chimiques des oxydes. Pour s'en convaincre, il suffit de jeter un coup d'œil sur le tableau suivant, qui montre les poids spécifiques (S) et les volumes spécifiques (V) des oxydes supérieurs des deux petites périodes. Pour la commodité de la comparaison, j'ai représenté tous les oxydes par la formule du type R^2On. La troisième colonne (Δ) montre la différence entre les volumes des composés oxygénés et ceux des corps simples, différence divisée par n ou le nombre des atomes d'oxygène (3).

	S	V	Δ
Na^2O	2.60	24	— 22
Mg^2O^2	3.60	22	— 3
Al^2O^3	4.00	26	+ 1.3
Si^2O^4	2.65	45	+ 5.2
P^2O^5	2.39	59	6.2
S^2O^6	1.96	82	8.7
K^2O	2.70	35	— 55
Ca^2O^2	3.15	36	— 7
Sc^2O^3	3.86	35	0
Ti^2O^4	4.20	38	+ 5
V^2O^5	3.49	52	+ 6.7
Cr^2O^6	2.74	73	+ 9.5

Je n'ai rien à ajouter à ces nombres, si ce n'est que des rapports semblables peuvent être observés dans toutes les autres périodes. Ce sont ces rapports qui m'avaient donné la certitude que l'oxyde d'ékasilicium aurait pour poids spécifique un nombre voisin de 4.7. Le poids spécifique de l'oxyde de germanium (ékasilicium) obtenu par Winkler était effectivement de 4.703.

Ma communication est certes bien loin de renfermer tout ce que la loi périodique a permis de voir dans le domaine infini des évolutions chimiques; encore moins a-t-elle la prétention d'indiquer tout ce qu'on pourra y voir. Mais j'espère qu'elle explique suf-

---

(1) A ce point de vue l'acide oxalique $(COOH)^2$ répond à l'acide carbonique $OH(COOH)$, comme l'acide dithionique répond à l'acide sulfurique, ou l'acide sousphosphorique à l'acide phosphorique. Par conséquent, si l'acide *percarbonique* est un jour préparé, sa composition sera représentée par la formule $(HCO^3)^2$ ou $H^2C^2O^6 = H^2O + C^2O^5$. De même, le peroxyde de plomb doit avoir pour formule Pb^2O^5.

(2) En ce qui concerne les peroxydes, les composés de l'uranium obtenus par Fairley me semblent surtout instructifs. En faisant agir de l'eau oxygénée sur de l'oxyde d'uranium UO^3 en solution acide, on obtient le peroxyde d'uranium $UO^4\ 4H^2O$ ($U = 240$) ; mais que l'on fasse agir l'eau oxygénée sur l'oxyde d'uranium en présence de la soude caustique, il se forme un composé cristallin $Na^4UO^8\ 4H^2O$, qui est sans doute une combinaison de Na^2O^2 et de UO^4. Il est très probable que le premier peroxyde $UO^4\ 4H^2O$ renferme les éléments de l'eau oxygénée et du peroxyde U^2O^7 ou même $U(OH)^6H^2O^2$, de même que le peroxyde d'étain découvert récemment par Spring contient probablement $Sn^2O^5H^2O^2$.

(3) Δ exprime par conséquent l'accroissement moyen de volume pour chaque atome d'oxygène contenu dans l'oxyde salifiable. Dans les oxydes acides, la valeur de Δ est en général la plus élevée, tandis que les acides franchement basiques donnent d'ordinaire, pour la valeur de Δ, une quantité négative.

fisamment cet intérêt philosophique qui, dans la chimie, s'attache à cette loi. Comme spéculation récente, mais déjà vérifiée par l'expérience, comme instrument de la pensée qui n'a pas encore subi de modification, la loi périodique attend non seulement de nouvelles applications, mais encore de nouveaux perfectionnements, de nouveaux travailleurs. Tout cela viendra sans doute, si une réunion des hommes de la science comme la Société chimique britannique a voulu apprendre le passé si court de la loi périodique par une communication consacrée au nom glorieux de Faraday.

Notice sur la vie et les travaux de Dmitri Ivanovitch Mendeleïeff

Nous publions plus haut le remarquable mémoire de M. Mendeleïeff, dont lecture a été donnée à la *Société chimique britannique* dans sa séance du 4 juin, consacrée à la mémoire de Faraday. A l'occasion de cette « Faraday lecture », qui est une des grandes solennités scientifiques anglaises, M. T.-E. Thorpe écrit sur le grand savant russe, dans le journal anglais *Nature*, un article auquel nous empruntons quelques données sur la vie et les travaux de l'auteur de la loi périodique des éléments.

Dmitri Ivanovitch Mendeleïeff, né le 7 février (nouveau style) 1834, à Tobolsk, en Sibérie, fut le dix-septième et dernier enfant d'Ivan Pavlovitch Mendeleïeff, directeur du gymnase (lycée) de cette ville. Bientôt après la naissance de Dmitri, son père perdit la vue et dut résigner sa fonction. Ce fut à la mère du futur savant, Maria Dmitrievna Mendeleïeva, qu'incomba la lourde tâche de pourvoir aux besoins de sa grande famille. Femme d'une grande énergie et d'une remarquable force de caractère, Maria Dmitrievna fonda à Tobolsk une verrerie qu'elle dirigea elle-même pendant plusieurs années, et, avec le revenu de cette fabrique, elle éleva ses enfants.

Après avoir fait ses études au lycée de Tobolsk, Dmitri Ivanovitch fut envoyé, à l'âge de seize ans, à Saint-Pétersbourg, où il devait étudier la chimie sous la direction de Zinine, professeur de chimie à l'Université de la capitale. Mais il entra comme élève à l'Institut pédagogique qui avait pour mission de préparer des professeurs pour les gymnases de l'Etat. L'Institut, aboli en 1858, se divisait en deux facultés : la faculté historico-philologique et la faculté physico-mathématique. Mendeleïeff s'attacha aux sciences naturelles et eut pour professeurs : Voskressenski dans la chimie, Emil Lenz dans la physique, Ostrogradsky dans les mathématiques, Ruprecht dans la botanique, Brandt dans la zoologie, Kutorga dans la minéralogie et Savitch dans l'astronomie. La plupart de ces professeurs étaient des savants distingués dont les noms étaient connus en Europe. Pendant qu'il était encore élève de l'Institut, Mendeleïeff écrivit un mémoire sur l'« isomorphie », et, après avoir terminé ses études, il fut attaché au gymnase de Simféropol, en Crimée, d'où, pendant la guerre de Crimée, le jeune professeur fut transféré à Odessa. En 1856, Mendeleïeff obtint le grade de *Magister chemiæ* de la faculté physico-mathématique de Saint-Pétersbourg et fut nommé *privat docent* à l'Université.

Dès le début de sa carrière scientifique, Mendeleïeff se révéla comme chimiste philosophe qui s'attachait surtout à faire ressortir les relations qui existent entre différents ordres de faits chimiques et à découvrir les lois qui y président. Il fut l'un des premiers à reconnaître la justesse de la manière de voir de Gerhardt, qui fut le véritable fondateur de la chimie moderne. Par ses recherches sur les volumes spécifiques, commencées en 1855 et continuées avec intermissions jusqu'en 1870, Mendeleïeff démontra que les éléments magnétiques ont des volumes spécifiques moins grands que les éléments diamagnétiques. Il démontra également que l'hypothèse d'Avogadro, suivant laquelle les éléments électro-positifs devaient avoir des volumes spécifiques plus grands que les éléments électro-négatifs, s'accordait avec le plus grand nombre de faits connus.

En 1859, Mendeleïeff partit pour l'étranger et passa deux ans à Heidelberg, où il établit un petit laboratoire privé. Il consacra ce temps à la détermination des constantes

physiques des composés chimiques. En 1861, il revint en Russie, et, en 1863, il fut nommé professeur de chimie à l'Institut technologique de Saint-Pétersbourg. En 1866, il obtint le grade de docteur en chimie après avoir brillamment soutenu sa thèse « Sur les combinaisons que l'eau contracte avec l'alcool », et fut élu professeur de chimie à l'Université de Saint-Pétersbourg. Il est maintenant professeur émérite de cette Université et fait annuellement un cours de chimie générale.

Les travaux du savant russe sont tellement nombreux qu'il est impossible de les analyser dans une courte notice. Comme le dit M. Thorpe, « il n'est de branche de la science chimique que Mendeleïeff n'ait pas enrichie de ses contributions ».

Ayant débuté par quelques recherches géologiques et minéralogiques, il se trouva bientôt en face des grands problèmes de la chimie physique et de la philosophie chimique, et les solutions qu'il donna de quelques-uns de ces problèmes lui valurent une place d'honneur parmi les grands savants de notre siècle.

Nous nous dispensons d'analyser ici le premier mémoire de Mendeleïeff sur la loi périodique des éléments, mémoire qu'il présenta en 1869 au congrès des naturalistes russes. Tout ce qui concerne cette brillante conception chimique, nos lecteurs le trouveront dans le mémoire que nous publions plus haut. Nous passons aux autres travaux de ce savant.

Dans ses mémoires sur les volumes spécifiques, Mendeleïeff démontra que, dans la dilatation, sous l'influence de la chaleur, des liquides homologues, le coefficient de dilatation diminue régulièrement à mesure que la série monte. Il fit voir la relation intime qui, dans les liquides, existe entre la dilatation et la cohésion et le rôle que joue la cohésion moléculaire dans la détermination de l'activité chimique des substances.

Dans une autre recherche, il mit en évidence l'accroissement graduel du coefficient de dilatation avec le décroissement de la cohésion moléculaire des liquides et étendit à des températures beaucoup plus élevées les expressions empiriques données par Kopp, Pierre et autres à la dilatation des liquides aux températures ne dépassant pas leur point d'ébullition. Le coefficient de dilatation va en augmentant avec la température, et, dans le cas de quelques liquides, comme par exemple l'éther à 133°, il devient même supérieur à celui du gaz. Vers le *point d'ébullition absolu* de l'éther (190°), le coefficient de dilatation de cette substance est égal à 0.0054. Par point d'ébullition absolu, Mendeleïeff entend la température à laquelle la cohésion et la chaleur latente de vaporisation sont *nulles*, et à laquelle le liquide devient gazeux indépendamment de la pression et du volume. C'est la « température critique » d'Andrews.

Elu membre honoraire de la *Société chimique britannique* en 1883, Mendeleïeff lui adressa, l'année suivante, un remarquable mémoire dans lequel il indiquait une très simple expression de la dilatation des liquides sous une pression constante entre 0° et leurs points d'ébullition. La formule proposée par Mendeleïef est celle-ci :

$$\frac{1}{v_t} = 1 - kt,$$

où v_t est le volume du liquide à t° (celui à 0° étant pris pour unité), k une quantité qui varie avec différentes substances, mais qui peut être considérée, pour une même substance, comme constante entre 0° et le voisinage de son point d'ébullition.

De même que la formule qui exprime la loi de Gay-Lussac relative à la dilatation des gaz ne s'applique qu'à un gaz idéal, de même la formule de Mendeleïeff n'est vraie que pour les liquides idéaux. Mais les déviations ne sont pas grandes; elles deviennent surtout appréciables vers la température où les liquides changent d'état.

Mendeleïeff consacra, depuis 1871, beaucoup de temps à des recherches sur l'élasticité des gaz, recherches qu'il fit en collaboration avec ses élèves Kirpitchoff, Hemilian, Bogusky et Kaïander. Jusqu'ici, il ne publia qu'une partie des résultats obtenus. Les recherches de Regnault avaient établi que le produit $p \times v =$ const., — c'est-à-dire la loi de Boyle, — n'était vrai que pour des gaz idéaux. Entre une atmosphère et trente

atmosphères, les déviations étaient positives dans le cas d'hydrogène et négatives chez tous les autres gaz. Mendeleïeff arriva à la conclusion que les déviations devaient devenir positives pour tous les gaz à des pressions suffisamment hautes. Cette manière de voir fut depuis corroborée par les observations d'Amagat et de Cailletet. A des pressions inférieures à une atmosphère, les déviations étaient de nouveau positives et relativement très grandes. Mendeleïeff trouva que, à la limite de condensation, les gaz semblaient se comporter comme des corps solides, c'est-à-dire que leurs molécules n'avaient plus la faculté de se rapprocher appréciablement sous l'influence de la pression. En déterminant les coefficients réels de dilatation thermique des gaz, Mendeleïeff constata que les coefficients de dilatation croissaient avec l'accroissement de poids moléculaire, et que les gaz ayant le même poids moléculaire donnaient le même coefficient de dilatation. Quant à l'influence de la pression sur le coefficient de dilatation, Mendeleïeff trouva que, pour l'hydrogène, celui-ci diminuait avec l'accroissement de la pression. Pour les gaz dits coercibles, c'est le contraire qui avait lieu. Le décroissement du coefficient de dilatation avec l'accroissement de la pression est un phénomène normal des gaz, car la déviation positive observée dans le cas d'hydrogène se reproduit également avec tous les autres gaz aux pressions très hautes ou très basses. Il en résulte que la loi de Boyle et de Charles n'est vraie que pour les points de la courbe qui représentent les changements de déviation de positive en négative, et *vice versâ*.

Les recherches de Mendeleïff sur les solutions sont du plus haut intérêt. Ayant commencé par la détermination des densités des solutions aqueuses d'alcool éthylique, Mendeleïff chercha à appliquer les résultats obtenus à l'élucidation d'une théorie des solutions où il tâchait de concilier la doctrine de Dalton avec les idées modernes sur la dissociation et l'équilibre dynamique des molécules. Suivant Mendeleïeff, les solutions doivent être considérées comme des combinaisons chimiques définies aux températures supérieures à leur température de dissociation. Et de même que des corps chimiques peuvent se former ou décomposer au delà de leurs températures de dissociation, de même les solutions peuvent, dans ces conditions de température, donner lieu à la formation et à la décomposition de combinaisons définies. L'équilibre entre le composé défini et ses produits de dissociation est déterminé par les lois de l'équilibre chimique qui tiennent compte des volumes et de la masse des substances actives. Il résulte de cette hypothèse que les densités des solutions se trouvent en rapport avec la quantité de substances actives formées et que la densité des solutions (s), comme fonction de leur composition centésimale (p) peut être exprimée par l'équation générale suivante :

$$s = C + Ap + Bp^2.$$

Entre deux composés définis qui se trouvent en solution, le coefficient différentiel $\frac{ds}{dp}$ est une fonction linéaire de p —

$$\frac{ds}{dp} = A + 2\,Bp.$$

Par cette méthode, Mendeleïeff arriva à établir que l'alcool éthylique forme avec l'eau trois hydrates définis, à savoir : $C^2H^5.OH.12\,H^2O$, $C^2H^5.OH.3\,H^2O$ et $C^2H^5.OH.H^2O$. Il isola les deux premiers en soumettant le mélange à des températures basses.

Toutes ces recherches de Mendeleïeff sont consignées dans l'ouvrage *On solutions*, qu'il publia l'an dernier en anglais.

Citons avec M. Thorpe quelques autres travaux chimiques de Mendeleïeff. A différentes reprises il publia des mémoires sur l'action de contact, sur la distillation fractionnée et sur la chaleur de combustion des substances organiques. Dans le domaine de la chimie organique, nous noterons ses recherches sur l'acide œnanthol-sulfureux, sur la fermentation de l'alcool propylique et sur les nitriles.

Comme professeur, Mendeleïeff fit preuve de qualités qui lui valurent la vénération

de deux générations de chimistes qu'il forma dans sa longue carrière universitaire. Son amour passionné de la science, qui se manifeste dans tous ses écrits et surtout dans ses cours, a quelque chose de communicatif qui, comme un courant électrique, traverse les rangs serrés de ses auditeurs. Les cours que Mendeleïff fait à l'Université de Saint-Pétersbourg sont très suivis non seulement par les étudiants de la *Faculté physico-mathématique*, mais encore par un grand nombre des étudiants appartenant aux autres facultés. Un passage que nous extrayons de la préface écrite par Mendeleïeff à la quatrième édition de ses *Principes de Chimie*, montrera mieux que toute autre chose les idées élevées dont il est animé :

« Sachant combien on vit librement et heureusement dans le domaine scientifique, j'éprouve involontairement le désir d'y voir venir le plus grand nombre de jeunes gens, et cela ne reste pas sans influence sur ma manière d'écrire. C'est pourquoi bien des passages de cet ouvrage accusent mon désir de voir la *manière de penser chimique*, que j'ai cherché à faire naître chez mes lecteurs, les pousser à l'étude plus approfondie de la chimie et se développer en eux et par eux... »

En parlant de cet ouvrage de Mendelcïeff, M. Thorpe s'exprime en ces termes : « Ses *Principes de Chimie*, publiés en 1869 et réédités plusieurs fois, sont une véritable trésorerie (*treasure house*) d'idées à laquelle des investigateurs ont constamment emprunté de nouveaux sujets de recherches. Ce livre est l'un des ouvrages classiques de la chimie; sa place dans l'histoire de la science est aussi assurée que celle de l'ouvrage à jamais mémorable de Dalton. Mendeleïeff aurait pu donner à son ouvrage le titre de *Nouveau système de philosophie chimique.* »

Ceux qui ont eu l'avantage de lire et de méditer les *Principes de Chimie*, savent qu'il n'y a rien d'exagéré dans l'appréciation qu'en fait M. Thorpe. Nous avons rencontré en Russie beaucoup de personnes qui, sans être chimistes, trouvaient un plaisir exquis à lire le livre de Mendeleïeff. A plus forte raison devrait-il être lu et étudié par les chimistes qui cherchent à approfondir les idées et les théories qui constituent la base de la science chimique moderne. Malheureusement, le nombre des chimistes pour lesquels un ouvrage écrit en russe n'est pas lettre close est infiniment petit (1).

Quant à traduire le livre de Mendeleïff, on y a, paraît-il, pensé. Si notre mémoire nous sert bien, quelques extraits de cet ouvrage ont été publiés en allemand. Mais, pour un ouvrage classique, c'est évidemment bien peu de chose. Souhaitons que la traduction française des *Principes de Chimie* ne se fasse pas longtemps attendre.

Il nous reste encore à dire quelques mots de l'influence que Mendeleïeff exerça sur le développement des ressources industrielles de la Russie. Mendeleïff est un de ces rares savants que de grands travaux scientifiques n'empêchent pas de s'intéresser à la vie pratique. Partout où les intérêts de l'industrie de son pays sont en jeu, l'intervention autorisée de Mendeleïeff ne fait jamais défaut. Ses nombreux mémoires et rapports adressés tantôt à différentes sociétés techniques et industrielles, tantôt au ministère des domaines de l'Etat, dénotent, avec une grande connaissance des conditions particulières de diverses industries, une remarquable justesse de vues pratiques. Sous ce rapport, l'intervention de Mendeleïeff dans la question de l'industrie du pétrole du Caucase mérite d'être mentionnée. Il y a une quinzaine d'années, la production du pétrole était un monopole qui entravait singulièrement le développement de cette industrie. Grâce à l'action énergique de Mendeleïff, les choses changèrent d'aspect. Il étudia à fond l'industrie du pétrole en Amérique et fit ressortir tout le parti que la Russie pouvait tirer de ses vastes gisements de pétrole. Aujourd'hui, l'industrie du pétrole du Caucase a atteint un développement qui a dépassé toutes les prévisions. Le *Moniteur scientifique* a publié, il y a deux ans, un mémoire que Mendeleïeff, envoyé par le gouvernement russe en mission dans les districts oléifères, adressait à la section de Bakou de la

---

(1) On racontait, il y a trois ans, que M. Berthelot lui-même s'était mis à apprendre le russe pour pouvoir se tenir au courant des travaux chimiques qui se publient dans cette langue.

Société technique russe (1). Dans ce mémoire, les lecteurs trouveront un résumé succinct des progrès réalisés dans l'industrie du pétrole.

En terminant son article, M. Thorpe dit que nulle part « la prééminence de Mendeleïeff n'a été mieux reconnue » qu'en Angleterre. En 1882, la Royal Society lui décerna la médaille de Davy, et aujourd'hui la Société chimique lui accorde la plus haute distinction qui soit en son pouvoir, — la médaille de Faraday.

Nous nous permettons de raconter, en manière de conclusion, un fait très caractéristique que M. Thorpe ne relate pas et qui prouve une fois de plus que nul n'est prophète ..... pour l'Académie des sciences de son pays. Il y a quelques années, une place étant devenue vacante à l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg, les amis et admirateurs de Mendeleïeff posèrent la candidature à cette place du grand savant russe. Il faut dire qu'à l'Académie des sciences, comme dans toutes les autres académies et universités russes, deux partis se trouvent en présence : le parti « allemand », composé de professeurs et savants allemands pour lesquels la Russie est devenue la seconde patrie, et le parti russe. Un antagonisme continuel existe entre ces deux partis, et toutes les fois que le parti allemand se trouve en majorité, il ne se fait pas faute de laisser sur le carreau les candidats du parti russe. Or, à l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg, la majorité appartient au parti allemand. L'Académie préféra à Mendeleïeff un professeur (allemand) à l'Université de Dorpat, dont le bagage scientifique était, il est vrai, des plus légers, mais qui avait la précieuse qualité d'être le neveu d'un académicien allemand très influent. Cet incident indigna l'opinion publique et fut le point de départ d'une violente campagne contre l'Académie de la part de la presse russe, qui réclamait à haute voix la revision des statuts de cette institution. Des souscriptions publiques furent ouvertes à l'effet de fonder des bourses universitaires du nom de Mendeleïeff. De toute part, l'éminent savant russe reçut des marques d'estime et de sympathie. Mais l'Académie ne s'en émut pas autrement et les choses en restèrent là.

A. B.

Ajoutons aussi que, de son côté, Mendeleïff s'opposa à toute présentation nouvelle et qu'il fit bien.

Cette Académie dira un jour comme notre Académie française au sujet de Molière : « Rien ne manque à sa gloire ; il manquait à la nôtre. »

D^{r} Q.

REVUE INDUSTRIELLE ET BREVETS DIVERS

Brevet S n° 4643.

Inscrit le 15 février 1889. — Exposé le 25 août 1889.

Procédé pour obtenir le chlorure de sodium cristallisé.

Par la Société SALZBERGWERK NEU-STASSFURT, à Loederburg, près Stassfurt.

Objet du brevet :

Condensation des vapeurs d'eau dégagées par un appareil à concentration dans le vide, au moyen de l'eau salée froide. Celle-ci, saturée à chaud de sel gemme, abandonne au refroidissement le sel cristallisé et les eaux mères sont de nouveau employées à la condensation.

Description :

Au lieu d'évaporer les dissolutions de sel marin au feu direct, on les concentre dans un appareil clos, sous pression réduite au moyen de la vapeur perdue des machines ou

(1) *Moniteur scientifique*, 1886, septembre, p. 1039, livraison 537.

de toute autre source de chaleur. Le sel s'obtient ainsi très pur. La vapeur dégagée est condensée au moyen d'eaux salées. Ces eaux s'échauffent et arrivent dans un bac à dissolution, chargé de pierre de sel où elles se saturent. De là, elles passent dans un réservoir où elles se clarifient et enfin dans un cristallisoir où elles déposent le chlorure de sodium cristallisé. Les eaux mères froides sont employées de nouveau à condenser la vapeur de l'appareil évaporatoire et à dissoudre de nouvelles quantités de sel brut.

Ces dispositions permettent d'économiser l'eau froide nécessaire au condensateur et utilisent, pour la production de sel pur, la plus grande partie de la chaleur qui se perd par l'évaporation à l'air libre.

Brevet R n° 5243.

Inscrit le 15 mars 1889. — Exposé le 20 avril 1889.

Procédé pour préparer et pour isoler le nitrate d'ammonium.

Par le docteur C. Roth, à Charlottenburg.

Objet du brevet :

Préparation et séparation de sulfates, chlorures et carbonates de sodium ou de potassium, d'une part, et de nitrate d'ammonium, d'autre part :

1° En faisant agir les nitrates de sodium ou de potassium sur le chlorure, le sulfate ou le carbonate d'ammonium, au sein d'alcool méthylique ou éthylique ou d'un mélange de ces deux alcools. On peut opérer soit sous pression ordinaire dans des vases communiquant librement avec l'atmosphère, soit sous pression, en appareils clos. On sépare mécaniquement la solution alcoolique de nitrate ammoniacal d'avec les sels des alcalis fixes restés non dissous.

2° En extrayant à l'alcool éthylique ou méthylique, ou par un mélange des deux alcools, le mélange des sels obtenus en faisant agir, dans n'importe quelles conditions, les nitrates de sodium ou de potassium sur du chlorure, du sulfate ou du carbonate d'ammonium, et séparant par le filtre la solution de nitrate d'ammonium, d'avec les sels insolubles dans l'alcool.

Description :

On mettra en réaction par exemple :

Sulfate d'ammonium..................................	132 parties.
Nitrate de sodium..	170 —

Il est bien entendu que le sulfate ammoniacal peut être remplacé par le chlore ou le carbonate en quantité équivalente et de même qu'au lieu de 170 parties de salpêtre du Chili on peut employer 202 parties de salpêtre ordinaire. On met ce mélange soit dans une grande marmite communiquant avec un réfrigérant à reflux, soit dans un autoclave, avec 900 parties d'alcool éthylique à 95 pour 100.

Au bout de 8 à 10 heures d'ébullition ou de 4 à 5 heures de chauffage en vase clos à 120°-140° centigrades, la double décomposition est achevée et l'on a maintenant une solution alcoolique de nitrate d'ammonium et du sulfate, chlorure ou carbonate d'alcali fixe, insoluble.

Si l'on met en œuvre du carbonate d'ammonium, il faut nécessairement opérer en vase clos à cause de la tendance marquée de ce sel à la dissociation et des pertes par volatilisation qui s'ensuivraient.

La température la plus favorable à la réaction paraît située vers 140°. Dans tous les cas, il est dangereux de chauffer au-dessus de 170°, car le nitrate d'ammonium se dissociant partiellement dès cette température, une partie de l'alcool s'oxyde et se perd.

On sépare en filtrant aussi chaud que possible les sels insolubles d'avec la liqueur alcoolique d'où le nitrate ammoniacal cristallise par le refroidissement. Toutes précautions doivent être prises naturellement pour empêcher les pertes de solvant dans les

diverses opérations. La filtration s'opère dans une appareil permettant de condenser et de récupérer entièrement les vapeurs alcooliques.

Brevet R n° 4856.

Inscrit le 17 juillet 1888. — Exposé le 2 mai 1889.

Procédé pour oxyder des métaux en présence de terres alcalines ou d'alcalis caustiques.

Par Th. Romiguières, à Paris.

Objet du brevet :

Procédé pour oxyder des métaux, comme plomb, étain, antimoine, arsenic, cadmium, zinc, au sein d'une lessive caustique de potasse, soude, baryte, strontiane, chaux, etc., avec le concours de l'oxygène atmosphérique. Les lessives peuvent être employées pures ou mélangées d'un autre sel alcalin ou alcalino-terreux, tel que sulfate ou nitrate.

Description :

Soit à oxyder le plomb par exemple. On en chargera jusqu'aux trois quarts, deux marmites, pouvant être hermétiquement closes et communiquant entre elles au moyen de tubes disposés pour permettre la circulation du liquide comme on va le lire. On envoie dans l'un des récipients la lessive caustique (soude à 20°-40° Baumé par exemple), préparé dans un réservoir d'alimentation.

La concentration de la lessive dépend de la nature du métal que l'on peut attaquer; l'expérience indiquera dans chaque cas, la concentration à employer. Dans notre exemple nous prendrons une lessive de soude caustique à 35° Beaumé, à laquelle nous ajoutons, pour 1,000 litres, 1 à 2 kilogrammes de sulfate de soude.

La quantité de lessive doit être suffisante pour baigner la charge métallique. On chauffe le contenu, soit à l'aide d'un serpentin ou d'une double enveloppe à vapeur et lorsque le manomètre marque 1 à 2 kilogrammes de pression, on cesse de chauffer et on injecte de l'air comprimé au moyen d'une pompe jusqu'à 4 à 5 kilogrammes au manomètre.

A ce moment on ouvre la communication entre ce premier appareil et son similaire, de manière que la lessive chaude passe du premier dans le second où elle arrive à la partie supérieure, arrosant et baignant le métal, tandis que, dans l'appareil en vidange, les surfaces du métal oxydables imprégnées de lessive caustique sont en contact avec l'air comprimé et chaud.

Pour éviter le refroidissement de la liqueur caustique, on la fait passer dans un réchauffeur qui maintient sa température entre 130°-140°. Après avoir laissé s'échapper à l'air libre l'azote qui s'amasse dans les récipients, on répète la même série d'opérations en sens inverse, jusqu'à ce que le métal soit complètement oxydé et dissous à l'état de sel alcalin dans la lessive employée.

Brevet D n° 3685.

Inscrit le 21 janvier 1889. — Exposé le 2 mai 1889.

Procédé pour utiliser les résidus chromés de la fabrication des chromates.

Par W.-J.-A. Donald, à Castle-Yorkhouse (Angleterre).

Objet du brevet :

Procédé pour utiliser les résidus calcaires chromés de la fabrication des chromates en les calcinant ou grillant et employant à l'attaque du minerai en remplacement d'une partie de chaux fraîche.

Description :

Dans la fusion chromique, la chaux vive, employée concurremment avec les carbonates de potassium ou de sodium, se retrouve après la lixiviation, à l'état de carbonate calcaire. Ce résidu contient 40 à 50 pour 100 d'eau et une quantité de chrome variable mais toujours assez sensible. Notre procédé a pour but d'utiliser à nouveau cette chaux en la caustifiant et de retrouver le chrome jusqu'ici perdu avec ces résidus.

Il suffit pour cela de sécher les résidus, de les chauffer à une température convenable, pour caustifier le carbonate de chaux et de se servir du produit pour remplacer dans la fusion une quantité correspondante de chaux caustique fraîche.

Brevet C n° 2785.

Inscrit le 31 décembre 1888. — Exposé le 4 avril 1889.

Procédé pour enlever l'étain des résidus de fer-blanc.

Par Eugène Carez, à Bruxelles.

Objets du brevet :

1° Emploi comme solvant d'une liqueur de polysulfures alcalins additionnée de chlorure d'ammonium.

2° La liqueur ci-dessus employée à dissoudre l'étain des débris de fer-blanc fournit, lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique, du sulfure d'étain pur.

Description :

La solution de polysulfure alcalin se prépare en faisant bouillir une solution de sulfure de sodium avec un léger excès de soufre. On la concentre dans un double fond à vapeur jusqu'à 30° Baumé, puis on la fait agir à 50°-60° centigrades sur les débris de fer-blanc, après y avoir ajouté un certain pour cent de sel ammoniac. Les rognures sont contenues dans des paniers en fil de fer, disposés à la file sur une chaîne sans fin, de manière à pouvoir être alternativement plongés et retirés.

Après 3 à 4 minutes de bain, tout l'étain est dissous, tandis que le fer n'est pas attaqué ou que le peu de sulfure de fer formé aux dépens de la rouille reste insoluble et se dépose dans le bain. De même le plomb, qui ne manque dans aucun étamage, se trouve insolubilisé à l'état de sulfure. L'étain forme avec le sulfure alcalin un sulfostannate très soluble. Lorsque la liqueur en est saturée, on la tire au clair après un temps de repos et on la traite par l'acide chlorhydrique qui déplace du sulfure d'étain pur mélangé d'un peu de soufre. On en prépare soit l'étain métallique, soit un de ses sels par les procédés connus. Quant aux débris de fer désétamés, on les lave pour les porter au haut fourneau.

Brevet T n° 2327.

Inscrit le 4 décembre 1888. — Exposé le 11 avril 1889.

Procédé de préparation de l'eau oxygénée.

Par le docteur Traube, à Breslau.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer l'eau oxygénée par l'action de l'eau et de l'air sur l'amalgame de zinc ou de cadmium, en présence de baryte, de strontiane ou de chaux. Les peroxydes alcalins terreux qui se forment dans ces conditions servent à préparer l'eau oxygénée par les réactions connues.

Description :

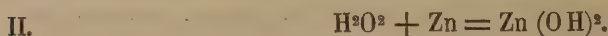
En agitant de l'amalgame de zinc avec de l'eau et de l'air, il se forme à côté de l'hydrate d'oxyde de zinc, une petite proportion d'eau oxygénée qui ne paraît pas

dépasser, même dans les meilleures conditions, 1/45.000 environ de la liqueur. Le peroxyde d'hydrogène apparaît dans cette réaction, comme produit intermédiaire, formé en vertu de l'équation :



I. $$Zn + 2.H^2O + O^2 = Zn(OH)^2 + H^2O^2,$$

et employé immédiatement à la formation d'autre hydrate zincique :



II. $$H^2O^2 + Zn = Zn(OH)^2.$$

Si donc on retrouve fort peu d'eau oxygénée, c'est parce qu'au fur et à mesure de sa formation elle agit sur l'amalgame de zinc et se détruit. Cette manière de voir est entièrement justifiée par l'expérience suivante :

Que l'on ajoute à l'eau une terre alcaline, baryte, strontiane ou chaux, l'eau oxygénée formée, au lieu de réagir ultérieurement sur l'amalgame de zinc, agit sur la terre alcaline, engendrant un peroxyde insoluble; au lieu de l'équation II ci-dessus, il vient :



$$H^2O^2 + CaO = H^2O + CaO^2.$$

Pour 1 atome de zinc employé, il se forme à peu près 1 molécule de peroxyde alcalino-terreux.

La réaction marche plus vite lorsqu'on ajoute une trace de potasse caustique.

Pratiquement on opère comme suit :

On agite de l'amalgame de zinc liquide avec un lait de chaux en injectant de l'air dans la liqueur.

L'amalgame doit contenir au plus 1 partie de zinc ou de cadmium, pour 1000 parties de mercure. Au lieu d'employer l'amalgame tout formé, on peut ajouter le zinc ou le cadmium au mercure pendant l'oxidation, par petites portions à la fois.

Lorsque le zinc est entièrement attaqué, on décante et on lave le précipité d'oxyde de zinc calcaire et de peroxyde de calcium pour le traiter par un acide formant avec ces métaux des sels insolubles. L'eau oxygénée formée est enrichie et purifiée par les moyens connus.

Il est préférable d'employer un lait de chaux plutôt que l'eau de chaux, parce que l'eau oxygénée formée par l'attaque du zinc est plus rapidement immobilisée à l'état de peroxyde stable.

MATIÈRES PREMIÈRES POUR LA FABRICATION DES COULEURS ET AUTRES PRODUITS ORGANIQUES.

Brevet F n° 4065.

Inscrit le 23 mars 1889. — Exposé le 29 avril 1889.

Procédé pour préparer l'oxyde de diamidodiphényle.

Par la Société Farbenfabriken, anciennement Friedr. Bayer et Ce, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Procédé de préparation de l'oxyde de diamidodiphényle, consistant à chauffer à 230°-300° centigrades, en vase clos ou ouvert, l'acide orthobenzidinedisulfonique avec de l'alcali caustique.

Description :

On chauffe en autoclave, pendant 6 à 8 heures, à 230°-300° :

Ortho-benzidinedisulfonate de sodium	5 kilogrammes.
Soude caustique à 40° Baumé	46 —

la pression atteint 36 atmosphères.

Le produit, l'oxyde de diamidodiphénylène, se trouve en majeure partie, après refroidissement, à l'état de croûte cristalline que l'on sépare. La partie dissoute est isolée par neutralisation de la lessive alcaline étendue au moyen d'acide chlorhydrique.

Pour purifier l'oxyde, on le transforme en sel chlorhydrique que l'on précipite de sa solution aqueuse par le sel.

La base cristallise de l'eau bouillante en aiguilles blanches fondant à 150°-152°, aisément solubles dans les solvants neutres. Son chlorhydrate est bien soluble dans l'eau ; son sulfate l'est peu.

Son tétrazodérivé est bien soluble et engendre, par combinaison avec les amines ou les phénols et leurs acides sulfoniques ou carboniques, des pigments très intéressants.

Brevet F n° 3648.

Inscrit le 8 mai 1888. — Exposé le 20 avril 1889.

Procédé de préparation d'une nouvelle thioparatoluidine et acides sulfoniques dérivés.

Par la Société FARBENFABRIKEN, anciennement FRIED. BAYER et Cᵉ, à Elberfeld.

Objets du brevet :

1° Nouvelle base soufrée dérivée de la paratoluidine obtenue en faisant agir 2 molécules ou plus de soufre sur 2 molécules de paratoluidine à une température supérieure à 180° centigrades.

2° Nouvel acide sulfonique dérivé de la thioparatoluidine préparée suivant le § 1, caractérisé par la teinture jaune qu'il produit sur le coton mordancé, en bain alcalin, obtenu au moyen de l'acide sulfurique fumant ou d'agents de sulfoconjugaison analogues.

Description :

Dans 10 kilogrammes de paratoluidine fondue, on incorpore de 6 à 7 kilogrammes de soufre et l'on chauffe au bain d'huile à 200°-220°. Il se dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré et l'on achève la réaction en chauffant à 250° jusqu'à cessation de dégagement gazeux.

Le produit de la fusion coloré en brun-jaune foncé est coulé sur des plaques de tôle et pulvérisé. Il contient la nouvelle paratoluidine caractérisée par son acide sulfonique qui teint le coton non mordancé et 20 à 30 pour 100 d'autres produits parmi lesquels la thioparatoluidine connue de Dahl, etc.

Pour éliminer ces produits étrangers, on extrait la masse par l'alcool ou l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, qui laisse comme résidu la nouvelle thioparatoluidine.

Pour sulfoconjuguer, on dissout 10 kilogrammes du produit soufré (purifié ou brut) dans 30 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté et l'on chauffe doucement jusqu'à dissolution. Dans la liqueur refroidie, on verse, par petites portions, de l'acide sulfurique fumant à 40 pour 100 d'anhydride, jusqu'à ce qu'un échantillon se dissolve en vert-jaune dans l'eau alcaline.

On peut aussi attaquer directement par l'acide fumant.

Lorsque la sulfoconjugaison est achevée, on verse sur glace, on sépare par le filtre l'acide sulfonique insoluble, lavée et séchée. On ajoute à la poudre une quantité équivalente de soude calcinée.

Brevet F n° 3961.

Inscrit le 28 janvier 1889. — Exposé le 20 mai 1889.

Préparation d'éthers formyle-para-amidophénoliques.

Par la Société FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et C[e], à Elberfeld.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer l'éther formyle-para-amidophénoléthylique (ou méthylique) consistant à chauffer à sec le chlorhydrate de l'éther para-amidophénoléthylique (ou méthylique) avec du formiate de sodium, avec ou sans le concours d'acide ou d'un éther formique.

Description :

On chauffe au réfrigérant ascendant :

Chlorhydrate de para-amidophénol-éthylique.........	50 kilogrammes.
Formiate de sodium sec..........................	20 —
Acide formique concentré........................	5 —

Pour isoler et purifier le produit formé, on extrait le produit à plusieurs reprises par l'eau bouillante ; on réunit les liqueurs filtrées. Par le refroidissement, l'éther formyle-para-amidophénoléthylique se sépare en feuillets blancs, brillants, inodores et sans saveur.

Ce composé fond à 69°.

Le composé correspondant fond à 81°.

Ces mêmes éthers s'obtiennent en chauffant les éthers phénoliques (non leurs chlorhydrates) avec 3 fois leur poids d'acide formique ou d'un formiate alcoolique.

Brevet A n° 2119.

Inscrit le 12 février 1889. — Exposé le 20 mai 1889.

Procédé pour préparer l'α-amidonaphtol à l'aide de l'acide naphtalidine sulfonique.

Par ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer l'α-amido-α-naphtol, en chauffant l'acide α-naphtylamine sulfonique (acide naphtalidine sulfonique de Laurent) avec des alcalis.

Description :

Dans un autoclave on chauffe pendant 8 à 10 heures à 240°-250°.

Naphtalidinesulfonate de sodium..................	6 kilogrammes.
Soude caustique solide..........................	6 —
Eau..	4 litres.

Le produit de la réaction, tenu autant que possible à l'abri de l'air, est versé dans un excès d'acide chlorhydrique dilué. La plus grande partie de l'amidonaphtol formé se sépare sous forme de chlorhydrate blanc cristallisé. On filtre et l'on déplace la base des liqueurs-mères par la soude calcinée.

On purifie l'amidonaphtol en faisant cristalliser son chlorhydrate dans l'eau bouillante aiguisée d'acide chlorhydrique.

Brevet F n° 3864.

Inscrit le 8 novembre 1888. — Exposé le 20 mai 1889.

Procédé pour préparer le diéthylesulfone-méthyléthyleméthane.

Par la Société **Farbenfabriken**, anciennement **Fr. Bayer** et Cᵉ, à Elberfeld.

Objets du brevet :

1° Procédé pour transformer l'éthylemercaptol de la méthyléthylacétone en diéthylesulfone-méthyléthyleméthane au moyen d'agents oxydants.

2° Procédé pour obtenir le diéthylesulfone-méthyleéthyleméthane en éthérifiant par les éthers haloïdiques du méthyle ou de l'éthyle (chlorures, bromures, iodures de méthyle ou diéthyle), les sulfones (diéthylesulfoneméthyleméthane ou diéthylesulfone-éthyleméthane) obtenus en oxydant les mercaptols formés par condensation des aldéhydes acétique ou propionique avec l'éthylemercaptan.

Description :

On mélange quantités équivalentes de méthyléthylacétone et d'éthyle mercaptan et l'on sature de gaz chlorhydrique sec. Après plusieurs heures de contact, on verse dans l'eau, on recueille l'huile qui se sépare, on la sèche sur chlorure de calcium et l'on rectifie.

Le mercaptol de la méthyléthylacétone ainsi obtenu bout à 198°-203°. Pour le transformer en sulfone, on l'oxyde par une solution aqueuse étendue de permanganate légèrement acidulée. Lorsque le permanganate cesse de se décolorer, on chauffe à l'ébullition, on filtre chaud et on concentre à cristallisation.

Le diéthylesulfoneméthyléthyleméthane cristallise en feuillets argentés, fondant à 76°, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, dans l'éther, l'alcool et la benzine. Il n'a aucune odeur, son goût est légèrement amer.

En partant de l'aldéhyde acétique, on condense celle-ci avec le sulfhydrate d'éthyle à molécules égales, au moyen de gaz chlorhydrique sec. Le produit isolé d'après les moyens connus distille sans décomposition à 186°-188°. L'oxydation se fait comme précédemment. Le diéthylesulfoneméthyleméthane ainsi obtenu est en prismes brillants fondant à 75°5. On y introduit le radical éthylique en prenant :

Sulfone	7 parties.
Eau	20 —
Soude caustique	2 1/2—
Iodure d'éthyle	5 —

Enfin la même série de réaction, en partant de l'aldéhyde propionique fournit le diéthylesulfoneéthyleméthane, fondant à 77° que l'on méthyle, comme précédemment.

Brevet L n° 5132.

Inscrit le 20 avril 1889. — Exposé le 20 mai 1889.

Procédé pour préparer des phénols méta-amidés.

Par A. **Leonhardt** et Cᵉ, à Mühlheim.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer le méta-amidophénol, le diméthyleméta-amidophénol et le di-éthyleméta-amidophénol en faisant agir, à haute température, l'ammoniaque, la diméthylamine ou la diéthylamine ou leurs sels sur la résorcine.

Description :

1° On chauffe à 200° en autoclave :

Résorcine	10 kilogrammes.
Sel ammoniac	6 —
Ammoniaque à 10 pour 100	20 —

Après refroidissement on acidifie, on extrait à l'éther la résorcine inattaquée et l'on isole l'amidophénol en neutralisant exactement et concentrant à cristallisation.

2° On chauffe et l'on traite ultérieurement comme au § 1 :

Résorcine	10 kilogrammes.
Sel ammoniac	12 —
Acétate de sodium cristallisé	14 —
Eau	30 litres.

3° On chauffe comme en 1° :

Résorcine	55 kilogrammes.
Chlorhydrate de diéthylamine	40 —
Solution aqueuse à 10 pour 100 de diéthylamine	200 —

Après refroidissement, on acidule fortement par l'acide chlorhydrique, on extrait à l'éther la résorcine inattaquée, puis, après saturation à la soude calcinée, on reprend par le même solvant le phénol diméthylamidé que l'on purifie par rectification; point d'ébullition, 275-280°.

Brevet F n° 4060.

Inscrit le 19 mars 1889. — Exposé le 29 avril 1889.

Perfectionnement dans la préparation des kéto-acétones.

Quatrième addition au brevet P.R. n° 40747 (1).

Objet du brevet :

Perfectionnement dans la préparation des kétokétones du brevet principal n° 40747, consistant à employer le sodium métallique au lieu des alkylates alcalins.

Description :

Au lieu du procédé décrit dans notre brevet principal, consistant à chauffer au bain-marie, avec réfrigérant ascendant, 1 molécule d'éthylate de sodium sec, en poudre fine, avec 3 à 4 molécules d'éther acétique, et à introduire peu à peu dans ce mélange 1 molécule d'acétone, nous nous servons aujourd'hui de la méthode suivante :

Au mélange bien refroidi de 1 molécule d'acétone et 3 à 4 molécules d'éther acétique, nous ajoutons une quantité équivalente (2 atomes) de sodium en fil fin (2). On laisse digérer d'abord à très basse température, puis à la température ordinaire, jusqu'à ce que le sodium soit à peu près dissous, puis on chauffe au bain-marie pour achever la réaction.

L'acétylacétone s'isole facilement par l'intermédiaire du sel cuivrique de cette diké-

---

(1) Nous rappelons que les numéros des brevets *accordés* précédés des initiales P.R. sont toujours différents des numéros d'inscription sous lesquels ces mêmes brevets ont été *exposés* et se trouvent décrits dans le *Moniteur scientifique*. Autant que possible nous rappelons les numéros d'inscription, mais il est toujours facile de retrouver un brevet quelconque, grâce aux tables détaillées qui paraissent deux fois l'an avec la dernière livraison de chaque volume.

(2) Ce fil s'obtient au moyen d'une presse à vis spéciale qui force le métal à s'écouler en ruban à travers un opercule dont on peut faire varier les dimensions suivant les besoins.

tone; on étend le produit de la réaction avec de l'eau glacée, on sépare la liqueur alcaline contenant la dikétone d'avec la couche huileuse d'éther acétique en excès, puis on acidule légèrement par l'acide acétique et l'on ajoute une solution concentrée d'acétate de cuivre. Le sel cuivrique de l'acétylacétone $(C^5H^7O^2)^2Cu$ se sépare en poudre cristalline qu'on lave; on le décompose par l'acide sulfurique et l'on extrait l'acétylacétone à l'éther ou au chloroforme. Cette kétokétone (ou kéto-acétone) bout entre 135-142° centigrades.

Brevet F n° 3840.

Inscrit le 16 octobre 1888. — Exposé le 20 avril 1889.

Procédé pour préparer l'aldéhyde benzoïque-orthonitrée à l'aide du chlorure d'ortho-nitrobenzyle.

Par le docteur Eugnèe Fischer, à Stuttgard.

Objet du brevet :

1° Préparation d'aldéhyde orthonitrobenzoïque à l'aide du chlorure orthonitrobenzyle que l'on transforme en acétate, benzoate, oxalate, sulfocyanure, thiosulfonate, etc., éther que l'on oxyde ensuite, en solution sulfurique, au moyen d'acide nitrique ou nitrosulfurique, ou d'un nitrate;

2° Préparation de la même aldéhyde à l'aide du chlorure d'orthonitrobenzyle, que l'on transforme en orthonitrobenzylamine ou en alcool orthonitrobenzylique, produit intermédiaire que l'on oxyde ensuite par une des méthodes connues.

Description :

Exemple I. — On chauffe au réfrigérant ascendant, pendant 70-80 heures :

Chlorure d'orthonitrobenzyle	100 parties.
Alcool, environ	360 parties.
Acétate de sodium sec	60 à 70 parties.

Après avoir filtré pour séparer le chlorure de sodium formé, on distille l'alcool, on ajoute un peu d'eau au résidu et l'on recueille l'acétate sous forme de masse cristalline; le produit contient un peu d'alcool orthonitrobenzylique dont il est inutile de le débarrasser pour la suite de la préparation.

L'acétate orthonitrobenzylique est en aiguilles déliées, blanches, fondant à 71°, qui se colorent rapidement en rouge à la lumière.

On obtient de même les autres éthers.

Exemple II. — Le benzoate s'obtient en traitant comme ci-dessus :

Chlorure d'orthonitrobenzyle	100 parties.
Alcool	350 parties.
Benzoate de potassium	100 à 120 parties.

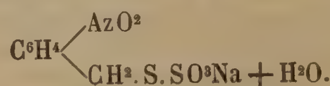
Il est en cristaux enchevêtrés, jaunes, fond à 94° et est très peu soluble dans l'alcool froid.

Exemple III. — On chauffe à 60-80° centigrades, en remuant souvent, jusqu'à complète disparition du chlorure d'orthonitrobenzyle, 100 parties de ce corps avec 80 à 100 parties de sulfite neutre de sodium en quantité équivalente d'un autre sulfite, et 300 à 400 parties d'eau.

L'orthonitrobenzylcsulfonate de sodium cristallise en lamelles minces, à éclat vitreux ou en houppes jaunâtres. Il contient 1 molécule d'eau de cristallisation qui se dégage à 110-120°. Le sel anhydre fond vers 244°,5 et fait explosion assez vivement lorsqu'on le chauffe vers 360°.

EXEMPLE IV. — Le sulfocyanure s'obtient d'après le procédé de l'exemple I ou II. Il est en tablettes rhomboïdales jaunâtres, fondant à 68°.

EXEMPLE V. — L'hyposulfite, préparé comme à l'exemple III, est en jolies houppes argentées, très soluble dans l'eau, d'où le sel marin le déplace. Il cristallise dans l'alcool en feuillets nacrés de la formule :



L'eau s'en va à 100° et le sel se décompose presque aussitôt. L'acide libre est en grands feuillets. En solution sulfurique, il est très facilement oxydé par l'acide nitrique en aldéhyde orthonitrobenzoïque.

EXEMPLE VI. *Oxydation de l'acétate orthonitrobenzyle.* — On fait bouillir :

Acétate d'orthonitrobenzyle	100	parties.
Peroxyde de plomb en pâte à 51,3 pour 100 PbO^2	250	—
Eau	250	—

Après 6 heures d'ébullition, on ajoute par petites portions :

Acide acétique à 40 pour 100	150	parties.

Après 3 heures d'ébullition, on filtre. Par le refroidissement, l'aldéhyde orthonitrobenzoïque se sépare d'abord à l'état d'huile, plus tard en cristaux. On la purifie d'après l'une des méthodes connues. Il ne se forme dans cette préparation que des quantités insignifiantes d'acide orthonitrobenzoïque.

Dans la pratique, nous opérons de la manière suivante :

Après avoir séparé par le filtre le chlorure de sodium formé dans la préparation I, nous ajoutons à la liqueur alcoolique de la lessive de soude caustique étendue jusqu'à réaction faiblement alcaline persistante. Dans notre exemple, il faut environ 58 parties de soude à 40 pour 100 NaOH. L'alcool orthonitrobenzylique se sépare en cristaux que l'on recueille, lave et oxyde d'après l'un des moyens connus.

Brevet B n° 9312.

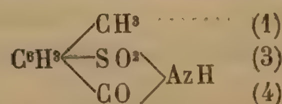
Inscrit le 11 février 1889. — Exposé le 18 avril 1889.

Procédé pour préparer la sulfinide méthylbenzoïque (méthylesaccharine).

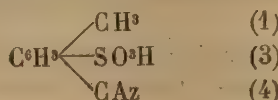
Par BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Objet du brevet :

1° Procédé pour préparer la sulfinide méthylebenzoïque, ou *méthylesaccharine :*



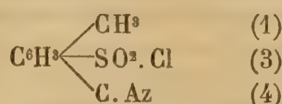
consistant à transformer le diazodérivé de l'acide paratoluidinemétasulfonique de Nevile et Winther (1) en acide toluènecyanosulfonique :



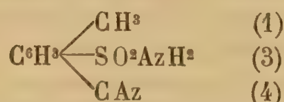
(1) *Berichte*, t. 13, p. 1947.

en faisant bouillir ce diazodérivé en solution aqueuse avec du cyanure de cuivre et de potassium.

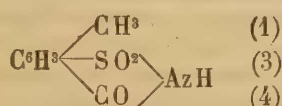
A former ensuite, par l'action du pentachlorure de phosphore sur un sel de l'acide toluènecyanosulfonique, le chlorure :



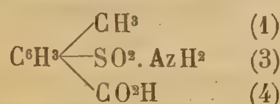
que l'on transforme en amide par un traitement à l'ammoniaque alcoolique, aqueuse ou carbonatée :



Cette amide sulfamide du cyanotoluène, saponifiée par la quantité théorique d'alcali caustique, fournit la sulfinide méthylebenzoïque, homologue méthylé de la saccharine :



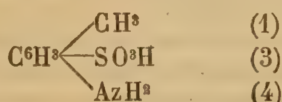
2° Procédé pour préparer la sulfinide méthylebenzoïque ou méthylesaccharine, consistant à saponifier la sulfamide du cyanotoluène obtenue comme il est dit ci-dessus par un excès d'alcali caustique, de manière à obtenir l'acide méthylesulfaminebenzoïque :



qui, chauffé et maintenu au-dessus de son point de fusion, se transforme en son anhydride interne, la méthylesaccharine.

Description :

I. *Préparation de l'acide toluènecyanosulfonique.* — On traite l'acide paratoluidine métasulfonique :



suivant la méthode indiquée par Sandmeyer (1). Nous mettons en suspension dans l'eau le dérivé diazoïque préparé suivant les moyens usuels avec 100 kilogrammes d'acide paratoluidinemétasulfonique, et nous jetons cette masse, par petites portions, dans une liqueur chauffée presque à l'ébullition, de :

Cyanure de cuivre (1 molécule)	48 kilogrammes.
Cyanure de potassium (6 molécules)	104.5 —
Eau	500 litres.

Lorsque le dégagement tumultueux d'azote a pris fin, nous portons pendant quelques instants au bouillon et ajoutons de l'acide sulfurique étendu en quantité suffisante pour décomposer tout le cyanure alcalin. Le cyanure de cuivre employé se sépare en totalité et l'acide cyanhydrique qui se dégage dans l'opération est recueilli dans de la potasse caustique. On filtre et l'on évapore à cristallisation.

Le sel potassique du nouvel acide cyanotoluènesulfonique se sépare en longs prismes colorés en jaune intense, à éclat vitreux qui contiennent de l'eau de cristallisation. Il est

(1) *Berichte*, t. 17, p. 2650.

bien soluble dans l'eau, mais peu soluble dans l'alcool, que l'on ajoute avantageusement à la solution aqueuse pour favoriser la cristallisation.

II. *Préparation du sulfochlorure de cyanotoluène.* — Le sel de potassium obtenu est chauffé pendant longtemps à 100-110° jusqu'à parfaite dessiccation, puis mélangé bien intimement avec son poids de pentachlorure de phosphore. On chauffe dans une cornue munie d'un réfrigérant ascendant. La réaction se déclare vers 100°; la masse se fluidifie et écume légèrement. Lorsque la réaction vive est achevée, on chauffe plus fort de manière à faire distiller l'oxychlorure de phosphore.

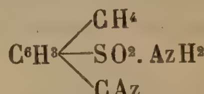
Par le refroidissement, le contenu de la cornue se prend en une masse dure que l'on pulvérise et que l'on débarrasse du chlorure de potassium par quelques lavages avec peu d'eau froide. On sèche le produit et on le fait cristalliser dans la ligroïne (éther de pétrole). Le chlorure est en feuillets blancs, fondant à 67° centigrades.

III. *Préparation de la sulfamide du cyanotoluène.* — Le sulfochlorure peut être transformé en sulfamide, soit par le gaz ammoniac, soit par l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, soit par le carbonate d'ammoniaque.

Nous prenons par exemple 1 partie du sulfochlorure en poudre fine, que nous arrosons avec 1 à 2 parties d'ammoniaque aqueuse à 20 pour 100 AzH^3, en prenant soin de refroidir pour que la masse ne s'échauffe pas à l'ébullition.

Pour compléter la réaction, nous chauffons ensuite pendant quelques heures au bain-marie. Après refroidissement, nous recueillons et exprimons la sulfamide formée et la lavons à l'eau froide, où elle est à peu près insoluble.

La sulfamide du cyanotoluène :



cristallise de sa solution dans la pyridine (?) en feuillets blancs extrêmement peu solubles dans l'eau ou dans l'alcool, aisément solubles, même à froid, dans les lessives alcalines caustiques.

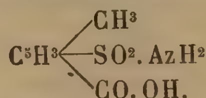
IV. — *Préparation de la sulfinide méthylebenzoïque.* — La sulfamide du cyanotoluène se métamorphose de la façon la plus nette en méthylesaccharine par saponification au moyen d'alcali caustique employé en quantité strictement nécessaire.

Nous mettons en suspension, dans 50 litres d'eau chaude, 10 kilogrammes de sulfamide de cyanotoluène, et nous ajoutons la quantité de lessive de soude caustique à 40° Baumé suffisante pour obtenir la dissolution en une liqueur claire. Celle-ci est mise à bouillir pendant 4 ou 5 heures au réfrigérant ascendant.

En acidulant, la sulfinide méthylebenzoïque se sépare sous forme de poudre cristalline blanche que l'on obtient, par une seule cristallisation dans l'eau, en prismes brillants, fondant à 246°.

La méthylesaccharine est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau sucrée. Elle offre le même goût sucré intense que son homologue inférieur la saccharine et peut être employée aux mêmes usages sous le nom de *méthylesaccharine*.

Si l'on emploie à la saponification un excès d'alcali caustique, par exemple cinq fois la quantité théoriquement nécessaire, c'est l'acide méthylesulfaminebenzoïque qui prend naissance. Celui-ci est bien plus soluble à l'eau que son anhydride. Il offre les caractères d'un acide et cristallise en longues aiguilles incolores de la formule :



Chauffé à 185-190°, cet acide fond d'abord (p. f. à 180° centigrades), puis se concrète presque aussitôt par suite de la formation de son anhydride, la méthylesaccharine.

MATIÈRES COLORANTES.

Brevet L n° 5166.

Inscrit le 19 décembre 1888. — Exposé le 1er avril 1889.

Procédé pour préparer des couleurs avec l'acide paranitrotoluène-sulfonique.

Addition au brevet n° 46252.

Par A. LEONHARDT et Ce, à Mühlheim.

Objet du brevet :

Modification au procédé décrit dans notre brevet principal pour la préparation de couleurs teignant le coton non mordancé en nuances jaunes ou orangées résistantes au savon, consistant à remplacer les substances réductrices énumérées dans ledit brevet par l'une des suivantes :

Acide lævulique.
Xanthogénates.
Métaamidophénol.
Méta ou paraoxydiphénylamine.
Métaoxydiphénylamine.
Métaoxyphényletolylamine.
α ou β-oxyphénylenaphtylamine.
Sucre de raisins (ou tous autres sucres réducteurs).
Dextrine ou amidon.

Description :

Rien à relever; se reporter au brevet principal décrit antérieurement.

Brevet B n° 9277.

Inscrit le 31 janvier 1889. — Exposé le 29 avril 1889.

Perfectionnements dans la préparation des matières colorantes du groupe de la méta-amidophénolphtaléine.

Cinquième addition au brevet n° 44002.

Par la Société BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer les rhodamines diéthylée ou diméthylée symétriques, consistant à condenser 1 molécule d'anhydride phtalique avec 2 molécules de monométhylemétaamidophénol ou de monoéthylemétaamidophénol, avec ou sans le concours d'agents déshydratants.

Description :

Les rhodamines dialkylées symétriques s'obtiennent comme les rhodamines tétra-alkylées correspondantes, en remplaçant dans les préparations connues la diméthylaniline et la diéthylaniline par la monométhyle ou la monoéthylaniline.

Le chlorhydrate basique de la diméthylerhodamine symétrique est en aiguilles rouges bleutées à reflet violet, bien solubles dans l'alcool avec une fluorescence très intense. L'acide sulfurique concentré le dissout en jaune pur, l'acide chlorhydrique concentré en orangé jaune.

Le chlorhydrate basique de diéthylerhodamine offre les mêmes propriétés.

Ces pigments teignent la laine et la soie en nuances orangées rouges, le coton huilé ou mordancé en tannin en nuances rouges.

Brevet F n° 3843.

Inscrit le 20 octobre 1888. — Exposé le 29 avril 1889.

Procédé pour préparer le bleu d'alizarine monosulfonique en partant de l'acide antraquinone-α-disulfonique.

Par la Société FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et C°, à Elberfeld.

Objets du brevet :

1° Procédé pour préparer le bleu d'alizarine monosulfonique, consistant à chauffer en solution sulfurique à 100-150° avec de la glycérine un mélange d'acide monoamido-alizarine-α-monosulfonique avec de la nitralizarine monosulfonique ou avec un autre composé nitré, comme la nitrobenzine, le nitrotoluène, le nitroxylène, le nitrophénol ou la nitronaphtaline.

2° Procédé pour transformer le bleu d'alizarine monosulfonique, obtenu suivant le § 1, en combinaison bisulfitique, en le traitant par un bisulfite alcalin.

Description :

Préparation de l'acide mononitralizarine-α-monosulfonique. — Dans 30 parties d'acide sulfurique à 66° Baumé, chauffé à 20-30° centigrades, on dissout 10 parties d'acide alizarinemonosulfonique sec. Dans la liqueur, colorée en rouge foncé, on porte peu à peu 2,4 parties d'acide nitrique à 48° Baumé étendu dans 10 parties d'acide sulfurique à 66°.

Après un court temps de contact, on fait couler le mélange dans l'eau et l'on ajoute du sel marin pour achever la précipitation de la combinaison nitrée. Pour purifier, on reprend par l'eau chaude, on ajoute un excès de soude caustique, qui fait virer du brun jaune au rouge fuchsine la teinte de la liqueur, et on laisse refroidir. Le sel sodique neutre de l'acide nitroalizarinesulfonique se sépare en très petits cristaux presque noirs.

Préparation de l'acide monoamidoalizarine-α-monosulfonique. — L'acide nitré se réduit sans peine en l'acide amidé correspondant. A cet effet, on dissout 10 parties de cet acide dans 50 parties d'eau; on ajoute 50 parties d'acide chlorhydrique fumant et dans la liqueur, doucement chauffée, on porte peu à peu 20 parties de sel d'étain cristallisé. La réduction est achevée lorsqu'un échantillon prélevé sur la liqueur se dissout dans les alcalis avec une couleur bleue pure.

Déplacé par un acide de sa solution alcaline, l'acide amidoalizarinesulfonique est en un précipité cristallin, brun jaunâtre, peu soluble dans l'eau, encore moins dans les acides dilués.

Ces deux dérivés, l'alizarine monosulfoniquemononitrée et l'alizarine monosulfonique-monoamidée, se prêtent très bien à la préparation d'un bleu d'alizarine monosulfonique d'après la réaction générale découverte par Skraup. Ce bleu se distingue par cette propriété caractéristique qu'il peut s'imprimer sur coton sans le concours d'un bisulfite.

Préparation du bleu d'alizarine monosulfonique. — On met en réaction :

Acide monoamido-alizarine-α-monosulfonique.............	20 parties.
Acide mononitro-alizarine-α-monosulfonique	10 —
Glycérine..	30 —
Acide sulfurique à 66° Baumé............................	150 —

On maintient la masse à 120-130° centigrades jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve dans la soude caustique avec une couleur verte franche. On verse alors la liqueur dans l'eau, on recueille le précipité rouge qui se sépare, on le lave à l'eau et on le purifie en le transformant en sel de sodium.

Dans cette préparation, la nitroalizarinesulfonique peut être remplacée par une quantité équivalente de l'un des autres composés nitrés énumérés dans la première partie de ce brevet.

Le bleu d'alizarine monosulfoconjugué ainsi produit se présente en un précipité cristallin, miroitant dans l'eau où il est peu soluble, de couleur rouge-bleue, soluble dans les alcalis en vert bleu. Le sel alcalin, insolubilisé par addition d'un excès d'alcali, se sépare en un précipité bleu foncé ressemblant beaucoup au sel alcalin du bleu d'alizarine lui-même, mais beaucoup plus soluble que ce dernier dans l'eau.

Dérivé bisulfitique du bleu d'alizarine monosulfonique. — On met en contact 10 parties de pâte à 20 pour 100 du bleu d'alizarine sulfonique acide avec 6 parties de bisulfite de sodium à 30° Baumé et 10 parties d'eau. On laisse digérer à une température inférieure à 50° jusqu'à parfaite dissolution. En étendant d'eau et ajoutant du sel marin, on isole la combinaison bisulfitique sous forme de précipité brun.

Brevet B n° 9009.

Inscrit le 22 octobre 1888. — Exposé le 29 avril 1889.

Procédé pour préparer un pigment vert soufré avec l'α-nitronaphtaline.

Par CARL BENNERT, à Hebburn-on-Tyne (Angleterre).

Objet du brevet :

Procédé pour préparer un pigment vert soufré, consistant à faire agir à chaud du soufre sur l'α-nitronaphtaline, à extraire le produit d'abord par l'acétone et à dissoudre la couleur verte formée par le sulfure de carbone.

Description :

La description ne donne aucun détail sur la première partie du procédé, c'est-à-dire sur la réaction du soufre et de l'α-nitronaphtaline.

Le traitement du produit de la réaction consiste en une extraction à l'acétone, purification qui élimine un pigment brun et un autre bleu. On extrait ensuite au sulfure de carbone qui dissout le nouveau colorant vert. « Celui-ci reste, après évaporation du solvant, sous forme de masse cassante, brillante, qui, pulvérisée, donne une belle poudre vert foncé ». Après l'extraction au sulfure de carbone, il reste une masse noire qui, au dire même de l'auteur, n'offre aucune propriété intéressante.

Brevet B n° 9010.

Inscrit le 22 octobre 1888. — Exposé le 6 mai 1889.

Procédé de préparation d'une couleur verte soluble dans l'eau à l'aide du pigment obtenu d'après la demande de brevet P.A. n° 9009.

Addition au brevet P.A. n° 9009.

Par CARL BENNERT, à Hebburn-on-Tyne (Angleterre).

Objet du brevet :

Transformation du pigment sulfuré insoluble, obtenu par l'action du soufre sur l'α-nitronaphtaline, d'après le procédé du brevet précédent, en un produit soluble dans l'eau ou dans les lessives alcalines par traitement au moyen d'agents de sulfoconjugaison appropriés.

Description :

Pour transformer le pigment vert, soluble seulement dans le sulfure de carbone ou dans d'autres réactifs analogues, en une matière colorante applicable à la teinture et à

l'impression, nous le traitons par des agents de sulfoconjugaison qui le transforment en acides naphtylethyazinesulfoniques.

Ces acides sont solubles dans l'eau ou dans les lessives alcalines. Ils teignent la laine, sur bains acides, en nuances vert foncé. Les nuances obtenues sont remarquables par leur résistance à la lumière, et, après qu'elles ont subi un vaporisage, par leur grande résistance au savon, notamment au foulard.

Exemple de préparation. — On introduit 1 partie de naphtylethiazine dans 4 parties d'acide sulfurique fumant à 20 pour 100 d'anhydride. Après dissolution, on chauffe peu à peu jusque vers 40° centigrades, température qui ne doit pas être dépassée.

On s'assure que la sulfoconjugaison est arrivée à terme en versant de temps à autre un échantillon de la liqueur dans une quantité de lessive caustique suffisante pour neutraliser l'acide sulfurique et laisser au surplus une réaction légèrement alcaline. Lorsque tout reste dissous, la réaction est achevée. On verse la liqueur dans 5 volumes d'eau; l'acide colorant se sépare. Cet acide est assez soluble dans l'eau pure, mais presque insoluble dans l'eau suffisamment aiguisée d'acide chlorhydrique. On purifie en transformant l'acide colorant en sel alcalin et précipitant la liqueur filtrée et bouillante par le sel marin.

Brevet I n° 1926.

Inscrit le 9 janvier 1889. — Exposé le 2 mai 1889.

Procédé pour préparer des acides phtaliques halogénés.

Par le docteur W. Invalta, à Bâle.

Objet du brevet:

Préparation d'acides phtaliques chlorés, bromés, iodés ou chloro-bromés, chloro-iodés, etc., ainsi que leurs anhydrides, par l'action du chlore, du brome et de l'iode sur l'anhydride phtalique en présence d'acide pyrosulfurique ou de dissolutions d'anhydride sulfurique dans l'acide anglais.

Description :

Exemple I. — *Préparation d'anhydride tétrachlorophtalique.* — Dans une marmite de fonte, on charge :

Anhydride phtalique........................	10 kilogrammes.
Acide sulfurique fumant, à 50-60 pour 100 SO^3....	30 —
Iode..	0.500 grammes.

Dans ce mélange, chauffé à 60°, on envoie du chlore sec qui est rapidement absorbé. La masse épaissit peu à peu, tandis que l'acide chloré se sépare ; il faut chauffer alors pour maintenir une fluidité suffisante, de manière à atteindre 200° vers la fin de l'opération. A ce moment, tout l'iode ajouté a distillé sous forme de chlorure d'iode en même temps que du chlorure de sulfuryle.

Le produit de la réaction est versé sur une quantité de glace suffisante pour que la température ne s'élève pas au dessus de 50° centigrades. L'anhydride tétrachlorophtalique se sépare, on le lave à l'eau froide et on le sèche.

Si l'on veut avoir l'acide correspondant, on dissout l'anhydride dans une solution aqueuse bouillante de carbonate de soude d'où l'on déplace l'acide tétrachlorophtalique après refroidissement, par un acide minéral fort.

L'auteur a préparé d'une manière analogue :

L'acide tétrabromophtalique ;
L'acide tétraiodophtalique ;
L'acide dichloro-dibromophtalique ;
L'acide dibromophtalique de Blümlein (1).

(1) *Berichte*, t. 17, p. 1482.

Brevet R n° 3942.

Inscrit le 11 janvier 1889. — Exposé le 2 mai 1889.

Procédés pour préparer des dérivés substitués asymétriques du diamidotriphénylemétbane et les acides sulfoniques correspondants.

Par la Société FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et Ce, à Elberfeld.

Objets du brevet :

1° Procédé pour préparer des dérivés substitués asymétriques du diamidotriphénylemétbane, notamment les :

Triméthylebenzyletriphénylemétbane ;
Triéthylebenzyle triphénylemétbane ;
Diméthyle dibenzyletriphénylemétbane (Asym.)
Méthyléthyledibenzyletriphénylemétbane (Asym.), etc., etc.

consistant à faire agir l'aldéhyde benzoïque sur un mélange équimoléculaire de deux amines aromatiques tertiaires, en présence d'un agent déshydratant. Les amines tertiaires, que nous entendons réserver pour cette préparation et dont la combinaison par paires fournit les dérivés en question, sont :

Diméthyle, diéthyle ou dibenzylaniline ;
Méthylethylaniline ;
Méthylebenzylaniline ;
Ethylebenzylaniline.

2° Transformation des diamidotriphénylemétbane substitués asymétriques obtenus suivant le § 1 en matières colorantes sulfoconjuguées, en traitant ces leucobases par l'acide sulfurique, l'acide pyrosulfurique, la monochlorhydrine sulfurique ou d'autres analogues, et en oxydant les acides leuco-sulfoniques par le peroxyde de plomb, l'oxyde de manganèse ou le permanganate.

Description :

Rien à relever dans cette description qui ne soit connu depuis longtemps.

Brevet F n° 4091.

Inscrit le 5 avril 1889. — Exposé le 16 mai 1889.

Préparation d'indulines solubles à l'eau par l'action des nitramines sur les chlorhydrates des monamines aromatiques.

Par la Société FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et Ce, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Matières colorantes du groupe des indulines, solubles dans l'eau, obtenues en faisant agir, à la température de 120 à 200° centigrades, la méta ou la paranitraniline, la nitro-orthotoluidine ou un mélange de ces nitramines sur les chlorhydrates des amines aromatiques primaires, secondaires ou tertiaires :

Aniline, orthotoluidine ;
Monométhyle — éthyle — benzylaniline ;
Diméthyle — diéthylaniline ;
Méthyléthyle — méthylebenzyle — éthylebenzylaniline ;

ou sur un mélange en proportions quelconques, de deux ou plusieurs de ces amines, prises à l'état libre ou à l'état de sels chlorhydriques, avec ou sans le concours d'acide benzoïque, de chlorure de fer, de zinc, d'aluminium ou d'autres agents de condensation analogue.

Description.

Exemple I. — On chauffe au bain d'huile, un mélange de :

Métanitraniline	3 kilogrammes.
Chlorhydrate d'aniline	10 kilogrammes.
Chlorure ferreux	0.200 grammes.
Chlorure de zinc	5 kilogrammes.

On pousse peu à peu la température à 120° d'abord pendant une heure, puis à 140°-150° et finalement jusqu'à 165°. On reconnaît la fin de la réaction, qui dure habituellement de 3 à 4 heures, à ce qu'un échantillon prélevé dans la masse se dissout dans l'eau acidulée en bleu pur et sans laisser de résidu.

La fusion est reprise par l'eau acidulée ; après filtration on alcalinise et on enlève l'excès d'aniline par un courant de vapeur d'eau. La base colorante est redissoute dans l'acide chlorhydrique étendu, et, après nouvelle filtration, précipite par le sel.

La nouvelle couleur teint le coton mordancé en tannin en belles nuances bleues.

Exemples II et III. — On obtient de même des couleurs à nuances plus verdâtres en remplaçant tout ou partie de l'aniline par la monométhylaniline ou la diméthylaniline.

Brevet D n° 3671.

Inscrit le 4 janvier 1889. — Exposé le 16 mai 1889.

Préparation d'un acide α-oxynaphtoïque-sulfonique et matières colorantes azoïques dérivées.

Par Dahl et Ce, à Barmen.

Objet du brevet :

1° Procédé pour préparer un acide sulfonique avec l'acide α-oxynaphtoïque obtenu d'après le brevet numéro 31240 du 19 septembre 1884, en traitant cet acide α-oxynaphtoïque par l'acide sulfurique à 66° Baumé ou par l'acide sulfurique monohydraté, ou par l'acide sulfurique fumant faible à une température inférieure à 80° centigrades, jusqu'à ce que le produit soit soluble dans l'eau froide.

2° Matières colorantes azoïques préparées en combinant 1 ou 2 molécules de l'acide α-oxynaphtoïque-sulfonique, obtenu suivant le § 1 avec :

a) L'acide α-diazonaphtaline-α-monosulfonique ;

b) Le tétrazodianisol ;

c) Le tétrazo-dianisol à molécules égales et le produit intermédiaire formé avec l'acide α-diazonaphtaline-α-monosulfonique.

Description :

Ne contient que des indications banales qu'il est inutile de reproduire.

Les couleurs azoïques obtenues teignent le coton non mordancé sur bain de savon bouillant en nuances bleues.

Brevet F n° 4112.

Inscrit le 13 avril 1889. — Exposé le 16 mai 1889.

Procédé de préparation d'un dérivé imidé du chlorure de fluorescéine.

Par la Société Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst-sur-Mein.

Objet du brevet :

Préparation d'un dérivé imidé du chlorure de fluorescéine et de la formule $C^{20}H^{11}Cl^{2}AzO^{2}$ consistant à remplacer 1 atome d'oxygène du chlorure de fluorescéine par 1 groupe imide (AzH), par l'action de l'ammoniaque à chaud.

Description :

On chauffe pendant 6 heures à 190-200°, 10 parties de chlorure de fluorescéine avec 15 parties d'ammoniaque concentrée. Le produit est lavé à l'eau, séché et recristallisé dans la benzine.

La combinaison imidée se prête à la formation de matières colorantes analogues à celle que fournit le chlorure de fluorescéine lui-même. On prendra par exemple :

Combinaison imidée	7 kil. 400
β-naphtylamine	6 kilogrammes.
Chlorure de zinc	6 —

Après 2 heures de réaction à 260°, on laisse refroidir, on pulvérise la masse, on en extrait le chlorure de zinc et l'excès de naphtylamine, par décoction avec l'acide chlorhydrique étendu, puis on reprend par l'alcool et on isole la matière colorante en versant la liqueur alcoolique dans une grande masse d'eau froide.

Brevet F n° 4073.

Inscrit le 27 mars 1889. — Exposé le 16 mai 1889.

Couleurs bleues et vertes du groupe du vert malachite.

Addition au brevet n° 46384.

Par la Société FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hoechst-sur-Mein.

Objet du brevet :

1° Procédé pour préparer des méta-oxytétralkylediamidotriphénylemétbane, notamment :

Le métaoxy-triméthylebenzyle-diamidotriphénylemétbane ;
Le métaoxy-triéthylebenzyle-diamidotriphénylemétbane ;
Le métaoxy-diméthyleéthylebenzyle-diamidotriphénylemétbane ;
Le métaoxy-diéthyleméthylebenzyle-diamidotriphénylemétbane ;
Le métaoxy-éthyleméthyledibenzyle-diamidotriphénylemétbane ;
Le métaoxy-méthyléthyleméthylebenzyle-diamidotriphénylemétbane ;
Le métaoxy-diméthyleéthylebenzyle-diamidotriphénylemétbane ;
Le métaoxy-diméthyledibenzyle-diamidotriphénylemétbane ;
Le métaoxy-diéthyledibenzile-diamidotriphénylemétbane ;
Le métaoxy-éthyleméthyledibenzyle-diamidotriphénylemétbane.

A) Ce procédé consiste à soumette au traitement du § 1 A de notre brevet principal les méta-amido-tétralkylediamidotriphénylemétbanes correspondants aux méta-oxy-leucobases de la liste ci-dessus (1).

B) Préparation des mêmes oxy-leucobases par combinaison de l'essence d'amandes amères métahydroxylée (méta-oxybenzaldéhyde) en présence d'agents déshydratants comme l'acide sulfurique concentré, le chlorure de zinc, avec 2 molécules d'amines tertiaires identiques ou différentes, par exemple avec :

1 molécule de diméthylaniline et 1 molécule de méthylebenzylaniline ;
1 molécule de diéthylaniline et 1 molécule de éthylebenzylaniline ;
1 molécule de diméthylaniline et 1 molécule de éthylebenzylaniline ;
1 molécule de diéthylaniline et 1 molécule de méthylebenzylaniline ;
1 molécule de méthylebenzylaniline et 1 molécule de éthylebenzylaniline ;

---

(1) C'est-à-dire à transformer successivement les leucobases obtenues en combinant l'essence d'amandes amères métanitrée avec deux molécules identiques ou différentes d'une amine tertiaire, diméthylaniline, méthyléthylaniline, méthyle ou éthylebenzylaniline, etc., en leucobases amidées par réduction, puis en leucobases hydroxylées par l'intermédiaire du diazodérivé.

1 molécule de éthyleméthylaniline et 1 molécule de méthylebenzylaniline;
1 molécule de méthyleéthylaniline et 1 molécule de éthylebenzylaniline;
1 molécule de diméthylaniline et 1 molécule de dibenzylaniline;
1 molécule de diéthylaniline et 1 molécule de dibenzylaniline;
1 molécule de éthyleméthylaniline et 1 molécule de dibenzylaniline.

2° Procédé pour préparer les acides sulfoniques correspondant aux oxyleucobases obtenues suivant le § I consistant à soumettre celles-ci au traitement décrit dans le § III de notre brevet principal numéro 46384 (1).

3° Procédé pour obtenir des couleurs fixes aux acides consistant à oxyder les oxyleucobases sulfoconjuguées préparées suivant les §§ I et II ci-dessus, d'après le procédé décrit dans le § IV de notre brevet principal numéro 46384.

Description :

Le présent brevet n'est que l'extension aux leucobases dérivées de la métaoxybenzaldéhyde des réactions connues et appliquées depuis longtemps aux leucobases obtenues avec la benzaldéhyde elle-même ou la même aldéhyde diversement substituée. Il est donc inutile de s'y arrêter davantage.

Brevet S n° 4618.

Inscrit le 1er février 1889. — Exposé le 16 mai 1889.

Matières colorantes grises obtenues avec la nitrosodiméthylaniline ou ses homologues.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer des matières colorantes grises, brunes, etc., consistant à porter à l'ébullition ou à chauffer jusqu'à 100° centigrades de l'eau, de l'alcool ou un hydrocarbure comme la benzine, le toluène, etc., tenant en dissolution ou en suspension de la nitrosomono-éthylaniline de la nitrosodiméthylaniline, de la nitrosodi-éthylaniline ou de la nitrosométhyle-éthylaniline.

Description :

On dissout 10 kilogrammes de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline dans 50 kilogrammes d'eau et on fait bouillir cette dissolution pendant 3 heures. On étend avec 100 litres d'eau et l'on déplace la matière colorante par un sel minéral. Elle forme une poudre brune, soluble dans l'eau, l'alcool, les acides, etc. Les alcalis libres ou carbonatés déplacent la base colorante en flocons bruns, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude.

Brevet G n° 5277.

Inscrit le 18 février 1889. — Exposé le 16 mai 1889.

Procédé pour préparer une couleur bleue violette par l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'acide gallamique.

Par Joh. Rud. Geigy, à Bâle.

Objet du brevet :

Préparation d'une couleur, d'après le procédé du brevet n. 19580, § 2, en remplaçant l'acide gallique indiqué dans ledit brevet par l'acide gallamique, c'est-à-dire en faisant agir sur cet acide le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline.

---

(1) Sulfoconjugaison par tous agents appropriés.

Description :

Dans un véhicule quelconque, de préférence l'acide acétique, on met en présence :

Acide gallamique....................................	2 parties.
Chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline..................	3 —

On chauffe jusqu'à ce que la réaction se déclare. Elle se poursuit alors jusqu'à terme, et, après refroidissement, on recueille sur filtre et l'on sèche la nouvelle couleur déposée en feuillets verdâtres.

Elle se dissout dans l'eau en violet, dans les acides en rouge fuchsine, dans les lessives caustiques concentrées en rouge violacé. En versant la solution en soude caustique forte dans l'eau, la base colorante se sépare en flocons rouge-violet, et la liqueur mère s'écoule parfaitement incolore. On met cette base sous une forme convenable pour la teinture et l'impression en la transformant en combinaison bisulfitique.

Brevet F n° 3904.

Inscrit le 5 décembre 1888. — Exposé le 16 mai 1889.

Perfectionnements dans la préparation de couleurs azoïques jaunes et rouges ou brunes dérivées de la chrysoïdine, teignant sur bains alcalins.

Deuxième addition au brevet n° 44954.

Par la Société FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et Ce, à Elberfeld.

Objet du brevet :

1° Dans le brevet principal, nous décrivons la préparation de couleurs azoïques substantives obtenues (1) en combinant le dérivé tétrazoïque des diamines : benzidine, benzidinesulfone, tolidine, tolidinesulfone, diamidodiphénoléthers (dianisidine, etc.), diamidostilbène, paraphénylènediamine ou ses acides sulfoconjugués, avec 2 molécules de l'une des matières colorantes commercialement connues sous le nom générique de *chrysoïdines* (2).

Par la présente addition, nous nous réservons la préparation des couleurs obtenues en combinant 1 molécule des tétrazodérivés ci-dessus avec 1 molécule d'une amine, d'une amine carbonique ou sulfonique, d'un phénol, d'un phénol carbonique ou sulfonique, tel que :

La métaphénylènediamine;
L'acide sulfanilique;
L'α-naphtylamine;
La β-naphtylamine;
Les acides α ou β-naphtylamine mono ou disulfoniques;
Le phénol, l'α ou le β-naphtol;
L'acide salicylique;
Les acides α ou β-naphtol mono ou disulfoniques.

Les produits intermédiaires ainsi formés sont saturés ensuite avec une *chrysoïdine.*

Quelques-uns des produits intermédiaires ci-dessus tombent sous le coup des brevets nos 40954, 41095, 43493, 40575, et ne peuvent être préparés qu'en tant que les licences les concernant seraient accordées.

---

(1) C'est-à-dire se fixant directement aux fibres sans l'intermédiaire de mordants.
(2) Résultant de la combinaison d'un diazodérivé simple avec la résorcine.

2° Procédé pour rendre solubles à l'eau les pigments solubles à l'alcool obtenus d'après le procédé du § 1, par l'emploi des agents de sulfoconjugaison connus.

Description :

Les méthodes qui conduisent à ces matières colorantes étant bien connues, il est inutile que nous en donnions une nouvelle description.

Brevet B n° 9517.

Inscrit le 10 avril 1889. — Exposé le 16 mai 1889.

Procédé pour préparer des dérivés pyridiques et quinoléiques des rosanilines.

Par la Société Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Objet du brevet :

Préparation de couleurs basiques dérivées des rosanilines, consistant à chauffer la rosaniline ou un de ses sels avec de la quinoléine ou de la pyridine, jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque.

Description :

Le procédé est celui employé pour la fabrication des violets et bleus phénylés.

Exemple I. — On charge dans une marmite émaillée :

Rosaniline	10	kilogrammes.
Quinoléine	50	—
Acide benzoïque	1	—

on chauffe, en remuant, à 130-140°, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé dans la cuite, dissous dans l'acide chlorhydrique fort et étendu d'eau ensuite, ne montre plus d'augmentation dans la richesse ni de progrès dans la teinte bleue sur l'échantillon précédent.

On verse le produit dans :

Acide chlorhydrique $d = 1.18$	60 litres.
Eau	4,000 —

on porte au bouillon, on filtre chaud et l'on déplace la couleur violette qui se trouve en dissolution par le sel marin. Pour purifier, on redissout dans l'eau chaude aiguisée d'acide chlorhydrique et l'on précipite de nouveau par le sel.

Le chlorhydrate ainsi obtenu est en poudre amorphe à éclat métallique mat.

La substitution ne porte pas sur tous les groupes amidogènes. On peut transformer en oxhydrites les amidogènes encore libres par l'intermédiaire de l'acide nitreux et ébullition du diazodérivé avec l'eau acidulée. On a ainsi des dérivés rosoliques correspondants.

La quinoléine-rosaniline teint le coton non mordancé ou passé en tannin, ainsi que la laine et la soie, en nuances violettes.

On opère de la même manière pour préparer la pyridine-rosaniline. La substitution ne va pas plus loin qu'avec la quinoléine. La matière colorante formée se distingue par sa plus grande solubilité dans l'eau ; sous tous autres rapports, elle ressemble beaucoup à la quinoléine-rosaniline.

NOUVEAUX PROCÉDÉS DE TEINTURE.

Brevet N n° 1853.

Inscrit le 13 octobre 1888. — Exposé le 8 avril 1889.

Nouveau mordant pour la teinture en noir.

Par CH.-F.-H. NAROY, à Paris.

Objet du brevet :

Emploi comme mordant, pour la teinture en noir, d'une liqueur obtenue en attaquant l'amidon par l'acide nitrique, dissolvant dans le produit un oxyde métallique et alcalinisant ensuite la liqueur.

Description :

Dans une marmite en tôle-porcelaine ou en fonte émaillée, on verse 2 parties d'acide nitrique sur 1 partie d'amidon de riz, de pommes de terre, de céréales, etc., et l'on chauffe doucement jusqu'à ce que la masse, après que l'amidon s'est dissous, commence à dégager des vapeurs rouges. A ce moment, on retire le feu et on laisse la réaction assez violente s'achever d'elle-même, ce que l'on reconnaît à la cessation de vapeurs nitreuses.

La liqueur ainsi obtenue jouit de la propriété connue de dissoudre presque tous les oxydes métalliques ou métalloïdiques, ceux d'aluminium, magnésium, zinc, cuivre, fer, manganèse, nickel, cobalt, étain, antimoine, arsenic, etc., et d'empêcher la précipitation ultérieure de ces oxydes par les alcalis caustiques ou carbonatés.

En ajoutant à ces dissolutions métalliques de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque en léger excès, on obtient des liqueurs contenant les oxydes sous une forme éminemment attirable par les fibres et permettant le mordançage de tous textiles, laine, coton, soie, jute, etc., pour teinture en toutes nuances de noir.

Brevet F n° 4022.

Inscrit le 23 février 1889. — Exposé le 11 avril 1889.

Procédé pour obtenir sur les fibres animales des teintures solides avec les couleurs coton.

Par la Société FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et Ce, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Procédé pour teindre les fibres animales avec les couleurs coton substantives, consistant à passer ces fibres, après les avoir teintes avec lesdites couleurs suivant les procédés usuels de la teinture, dans un bain d'un sel de zinc.

Description :

Les couleurs substantives pour coton ont été peu utilisées encore pour la teinture des laines, parce qu'on n'a pas réussi jusqu'ici à les fixer solidement sur les fibres d'origine animale. Notre procédé permet de teindre ces fibres, avec toute la série de ces colorants, en nuances solides et bon teint à tous égards.

Il consiste simplement à passer la laine (soie ou autre analogue) teinte suivant les procédés ordinaires, c'est-à-dire sur acide, dans un bain bouillant d'acétate, de sulfate ou d'un autre sel de zinc. L'oxyde de zinc forme avec la matière colorante une laque dont l'union avec la fibre est complète et intime. La nuance ne subit aucune modification défavorable et résiste maintenant à l'eau bouillante et au foulon.

OCRES, TERRES DE SIENNE ET TERRES D'OMBRE

Par G. Hurst.

(*Chemical News*, 12 avril 1889.)

La littérature sur ces matières colorantes naturelles, dont l'importance est si grande, est encore très défectueuse ; elle consiste principalement en constatations vagues relatives à leur origine et à leur composition, toutes évidemment copiées sur une source originale dont je n'ai pu réussir à trouver la trace.

Les analyses d'ocres publiées sont aussi vagues et sont toutes plus ou moins des variations d'une analyse première, elles prennent en général la forme suivante :

Argile	69.5
Peroxyde de fer	23.5
Eau	7.0
	100.0

Elles ont conduit à l'idée erronée que les ocres sont des argiles colorées par l'oxyde de fer, les chimistes paraissent avoir donné bien peu d'attention aux couleurs ocreuses en général.

Récemment j'ai fait plusieurs analyses de diverses ocres, terres de Sienne, etc.; en même temps, telles qu'on les extrait du sol et telles qu'on les prépare pour le commerce; il me semble que les analyses ont un intérêt suffisant pour autoriser leur publication.

Les ocres sont des pigments terreux colorés en jaune, dont la nuance varie du jaune pâle d'une teinte brunâtre au jaune rougeâtre.

Les terres de Sienne sont toutes d'un ton jaune plus ou moins brunâtre.

Les terres d'ombre sont d'un brun très chaud, passant des teintes jaunâtres aux nuances rougeâtres.

Ces matières se trouvent naturellement associées avec une gangue de laquelle on les sépare, et on les prépare pour l'emploi comme matières colorantes par un procédé de broyage, lixiviation et séchage.

Les quatorze analyses suivantes donneront une idée des variétés de leur composition dues aux diverses espèces de roches dans lesquelles on les trouve :

1) *Ocre d'Oxford brute de la mine de Shotover.*

Eau hygroscopique	6.887
Eau combinée	8.150
Chaux, CaO	0.998
Acide sulfurique, SO^3	1.321
Alumine, Al^2O^3	6.475
Oxyde de fer, Fe^2O^3	12.812
Silice, SiO^2	63.478
	100.121

2) *Ocre de Welsh brute, non lévigée.*

Eau, humidité	2.000
Eau combinée	12.500
Acide sulfurique, SO^3	1.315
Alumine Al^2O^3	33.315
Oxyde de fer, Fe^2O^3	20.705
Silice, SiO^2	29.725
Sulfure de cuivre, CuS	0.515
	100.075

Des 1.315 d'acide SO^3, 0.555 existent en sulfates solubles dans l'eau, et des 20.705 d'oxyde de fer 0.7655 pour 100 sont solubles dans l'eau sous forme de sulfate ferreux.

3) *Ocre d'Irlande brute, non lévigée.*

Eau hygrométrique	9.050
Eau combinée	12.000
Chaux, CaO	0.258
Acide sulfurique, SO^3	2.685
Alumine, A^2lO^3	16.770
Oxyde de fer, Fe^2O^3	26.381
Silice, insoluble et gangue (1)	32.502
Oxyde de cuivre, CuO	0.630
	100.260

Des 2.685 de SO^3, 0.33 et des 26.381 d'oxyde de fer 0.191 ; 0.118 de la CaO et 0.228 de l'oxyde de cuivre sont solubles dans l'eau à l'état de sulfates.

Ces analyses sont les premières publiées où l'on indique le cuivre comme constituant ; dans ma pensée cela présente une importance réelle pour la question de l'origine de ces ocres, comme je le ferai ressortir plus loin.

4) *Ocre du Derbyshire lévigée.*

Eau de combinaison	6.100
Sulfate de baryum, $BaSO^4$	20.946
Sulfate de calcium, $CaSO^4$	2.516
Carbonate de calcium, $CaCO^3$	2.755
Magnésie, MgO	Trace.
Alumine, Al^2O^3	10.655
Oxyde de fer, Fe^2O^3	33.498
Silice, SiO^2	4.530
	100.000

5) *Ocre du Derbyshire brute.*

Eau hygroscopique	5.400
Eau combinée	6.000
Chaux, CaO	0.561
Acide sulfurique, SO^3	1.744
Alumine, Al^2O^3	1.040
Oxyde de fer, Fe^2O^3	76.081
Pyrite de fer, FeS^2	4.783
Silice, SiO^2 / Sulfate de baryum, $BaSO^4$	4.394
	100.000

Cette ocre est très rouge, comme on peut le comprendre d'après la grande proportion d'oxyde de fer qu'elle contient.

6) *Terre de Sienne* (Italie).

Eau hygroscopique	8.250
Eau combinée	11.000
Oxyde de fer, Fe^2O^3	57.032
Alumine, Al^2O^3	5.177
Carbonate de chaux $CaCO^3$	1.075
Oxyde de manganèse, MnO^2	0.627
Silice, SiO^2	17.406
	100.567

(1) C'est presque entièrement de la gangue : elle peut être séparée de l'ocre proprement dite par simple lévigation.

Cette terre est très brillante, sa teinte approche presque celle de l'ocre ; elle est beaucoup plus claire qu'on ne pourrait l'attendre de sa richesse en fer.

7) *Terre de Sienne crue* (Italie).

Eau hygroscopique	17.550
Eau combinée	9.000
Oxyde de fer, Fe^2O^3	45.820
Oxyde de manganèse, MnO^2	1.190
Alumine, Al^2O^3	2.840
Carbonate de chaux, $CaCO^3$	0.960
Silice, SiO^2	22.656
	100.016

Les terres de Sienne crues sont d'une couleur jaune brunâtre et diffèrent des ocres qui sont jaunes ou jaune rougeâtre, en ce qu'elles fournissent des pigments rouge orangé par calcination, tandis que les ocres donnent des rouges foncés.

8) *Terre de Sienne brûlée* (Italie).

Eau hygroscopique	9.450
Eau combinée (1)	3.275
Oxyde de fer, Fe^2O^3	45.650
Alumine, Al^2O^3	3.480
Oxyde de manganèse, MnO^2	Traces.
Carbonate de calcium	1.223
Silice, SiO^2	36.912
	100.000

9) *Terre de Sienne crue* (probablement d'Italie).

Eau de combinaison	9.400
Eau hygroscopique	12.400
Oxyde de fer	59.695
Oxyde d'alumine	7.265
Oxyde de manganèse	1.465
Carbonate de chaux	4.460
Silice	5.016
Magnésie	Trace.
	99.701

10) *Terre d'ombre* (de Chypre).

Eau hygroscopique	4.325
Eau combinée	8.450
Oxyde de fer	36.475
Oxyde d'alumine	2.735
Oxyde de manganèse	12.285
Carbonate de chaux	5.560
Silice	29.564
	99.394

(1) Cela implique de petites quantités de matière organique existant dans les terres de Sienne et auxquelles leur teinte particulière jaune brunâtre et leur propriété de fournir des pigments rouge orangé par calcination est probablement due. La proportion de cette matière organique n'a pas été déterminée séparément. Les terres de Sienne contiennent en outre de petites quantités de manganèse, qui ont aussi de l'influence sur la nuance de cette matière colorante.

11) *Terre d'ombre Derbyshire crue.*

Eau hygroscopique	13.475
Eau combinée	5.175
Oxyde de fer	22.500
Oxyde d'alumine	8.078
Oxyde manganèse	11.530
Sulfate de baryum	30.105
Sulfate de calcium	2.153
Carbonate de calcium	2.607
Silice	4.430
Acide phosphorique	Trace.
	100.053

12) *Terre d'ombre* (probablement anglaise).

Eau hygroscopique	6.612
Eau combinée	10.250
Oxyde de fer	29.983
Oxyde d'alumine	12.802
Oxyde de manganèse	7.110
Sulfate de calcium	2.137
Carbonate de calcium	6.090
Silice	24.518
	99.502

13) *Ocre Cornwall.*

Eau hygroscopique	1.40
Eau combinée	10.00
Oxyde de fer	18.54
Oxyde d'alumine	9.72
Chaux	0.23
Silice	59.67
	99.56

14) *Ocre française.*

Eau hygroscopique	1.80
Eau combinée	9.20
Oxyde de fer	20.73
Oxyde d'alumine	13.75
Oxyde de chaux	0.19
Silice	54.00
	99.67

Ces deux dernières analyses ne sont pas originales, mais seulement citées d'après des résultats publiés récemment.

Terre verte. — C'est un pigment naturel coloré en vert et dont il faut chercher les descriptions dans les traités ; elles sont vagues. Un échantillon qui m'a été envoyé dernièrement avait la composition suivante :

Eau hygroscopique	1.450
Eau combinée	3.650
Oxyde de fer	26.870
Oxyde d'alumine	3.165
Oxyde de manganèse	Trace.
Oxyde de chaux	2.065
Oxyde de magnésie	10.665
Silice	52.120
	100.000

Cette terre était très dure, se brisait avec cassure conchoïdale d'un éclat de bougie et d'un toucher savonneux. Les acides ont une faible action seulement.

D'après ses propriétés physiques et sa composition chimique, je la considère comme le minéral bronzite, c'est-à-dire essentiellement un silicate de magnésie ferreux.

Il y aurait de l'intérêt à établir l'origine des ocres, terres de Sienne et terres d'ombre. On ne sait sur ce point rien ou seulement bien peu de chose de précis. On est seulement parvenu à établir les conditions dans lesquelles on trouve les dépôts d'ocres, et cette notion, nous ne l'avons pas encore complète. Je ne puis moi-même ajouter grand'chose à cet égard ; mais d'après mon étude des ocres — dont les résultats viennent d'être présentés ci-dessus, je suis de l'opinion qu'elles doivent être classées parmi les produits d'altération consistant en substances terreuses colorées à un plus ou moins haut degré par le peroxyde hydrate de fer ou de manganèse, lesquels derniers corps ont été produits par l'oxydation et l'hydratation des autres minerais ou minéraux de fer, ces produits d'oxydation s'étant incorporés peu à peu dans les matières terreuses.

Que telle soit l'origine des dépôts ocreux, c'est dans ma pensée indiqué par plusieurs des analyses d'ocres que j'ai faites. Les ocres crues de Welsh ou d'Irlande contiennent toutes deux du cuivre, la première, sous forme de sulfure, je crois, la seconde sous forme de sulfure et de sulfate. Toutes deux contiennent du sulfate ferreux en petite quantité ; ce qui me conduit à penser que les ocres ont été formées par l'oxydation et l'hydratation des pyrites de fer cuivreuses.

Dans le cas de l'ocre du Derbyshire crue numéro 5, j'ai reconnu les pyrites dans cette ocre et je sais que, dans la préparation de la substance pour le marché, elle subit un procédé de lévigation pendant lequel on sépare beaucoup de pyrites. La combinaison de l'oxyde de fer avec les autres constituants de la substance terreuse de l'ocre est presque toujours simplement physique et non une combinaison chimique réelle. Dans le traitement de beaucoup d'ocres par l'acide, on peut dissoudre l'oxyde de fer, et laisser la matière terreuse à part et, en général, sous la forme de petits fragments de minéral faciles à reconnaître comme appartenant à la roche dominante de la région où l'ocre a été trouvée. L'ocre d'Irlande numéro 3 est une de celles qui offrent ce caractère.

Dans le cas des ocres et terres de Sienne d'Italie, j'ai appris qu'on les trouve généralement dans les bassins qui ont été évidemment remplis d'eau à une certaine époque et que dans ces bassins ont coulé des courants d'eau qui faisaient descendre une quantité de matière ferrugineuse dérivée des dépôts d'hématite, minerai de fer, situé au-dessus des dépôts d'ocre.

En même temps que la matière ferrugineuse, ces courants, ont en outre charrié des débris de la roche principale et d'autres produits de l'action destructive de l'atmosphère sur les roches et le terrain situés immédiatement au-dessus du bassin. Ces substances ont été graduellement déposées et, avec le temps, le dépôt a rempli le bassin et formé l'ocre ou la terre de Sienne que l'on exploite aujourd'hui.

Ces dépôts ne sont pas antérieurs à l'homme, car on y trouve des flèches en pierre, des idoles en bronze, produits de l'industrie de plusieurs races d'hommes disparues.

Outre les points de distinction entre les ocres et les terres de Sienne ci-dessus indiqués, il semble en exister un autre. Tandis que les terres de Sienne sont invariablement, comme il a été établi plus haut, trouvées en grandes masses de structure homogène, dont la totalité est employée pour les objets de la peinture et qui ont été formées par les débris résultat de la dénudation des roches ou des masses minérales qui n'entourent pas immédiatement le dépôt de terre de Sienne, les ocres semblent avoir été formées *in situ* par l'oxydation des pyrites de fer ou d'autres minéraux de fer, les produits d'une oxydation de ce genre, imprégnant les masses de rochers environnantes pour former la matière colorante telle que nous la connaissons, et qu'il faut séparer par lixiviation et lévigation pour l'approprier aux buts de la peinture.

De la terre d'ombre je ne suis pas en état de rien dire d'important sur son origine, mais mon opinion est qu'elle ressemble plutôt à celle des terres de Sienne qu'à celle des ocres.

J'espère que le peu de renseignements fournis par ce qui précède à la connaissance de ces couleurs utiles amènera quelque personne à approfondir les autres faits qui s'y rapportent et, à une personne seule, je serai heureux de fournir de telles contributions.

FALSIFICATIONS DES HUILES VÉGÉTALES DU COMMERCE

EXAMEN CRITIQUE DES MÉTHODES D'ANALYSE
ANALYSE QUALITATIVE ET ANALYSE QUANTITATIVE

Par PAUL J.-S. GIRARD.

INTRODUCTION.

Les huiles végétales destinées à la pharmacie, au commerce, sont l'objet de falsifications si nombreuses et si importantes, qu'il est, je crois, superflu de démontrer l'utilité d'un sujet, ayant pour but de mettre entre les mains du praticien ou de l'expert, des méthodes et des résultats analytiques certains, d'après lesquels il pourra diriger ses recherches et résoudre les questions parfois si complexes dues à l'ingéniosité du falsificateur.

Je n'indique pas ici de nouveaux procédés originaux, et mon intention n'est pas de dire le dernier mot sur une question que tant de maîtres distingués ont travaillée sans la résoudre complètement. Ma tâche est de réunir les documents épars ; de répéter sur toute une série d'huiles commerciales, en m'entourant des précautions les plus minutieuses, les procédés organoleptiques, physiques et chimiques, qui n'ont été expérimentés que sur un nombre restreint de ces huiles ; de contrôler les résultats, de les compléter, d'en discuter la valeur au point de vue analytique et d'en tirer des conclusions pratiques.

Au cours de mes recherches bibliographiques qui se sont étendues à un grand nombre de publications françaises, anglaises et allemandes, j'ai pris connaissance de l'ouvrage de M. *Fr. Chatin*, qui le premier réunit dans une thèse de pharmacie présentée à l'École supérieure de Paris, le 18 mai 1872, les documents connus à cette époque. Depuis, on a vu le marché des huiles changer sur certains chefs de production ; il s'ensuivit de nouvelles falsifications, et nombre de procédés intéressants ont été publiés pour permettre à l'acheteur de reconnaître la fraude. Malgré son autorité, le travail de M. Chatin, n'est aujourd'hui qu'un important jalon, permettant de suivre l'évolution de la question.

En 1887-88, M. Merckling, pharmacien à Hatten, publie dans le *Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine*, une excellente étude sur les corps gras, où il réunit les méthodes d'examen les plus nouvelles, consignées jusqu'alors dans différents ouvrages étrangers, et donne un très sérieux développement à l'analyse quantitative ou oléométrie.

En 1888-89, M. Peters publie (1) sous le titre : *d'Examen critique des méthodes employées pour l'analyse des huiles végétales*, une série de réactions, la plupart particulières à une huile seule et éparpillées jusqu'alors dans différents journaux scientifiques.

J'aurais voulu, imitant les auteurs que je viens de citer, examiner dans ces quelques pages, les huiles commerciales végétales et animales, ainsi que certains corps gras d'un usage répandu. Mais limité par le temps, et désirant être complet j'ai dû n'entreprendre que l'étude des *Huiles végétales*, me réservant de présenter plus tard un travail identique sur les *falsifications des huiles animales* et des *corps gras commerciaux*.

J'ai divisé l'étude suivante en trois parties. *La première partie* comprend l'examen des différents procédés d'analyse : 1° Procédés organoleptiques ; 2° Procédés physiques ;

(1) *Archiv der Pharmacie, Zeitschrift des Deutschen*, octobre 1888.

3° Procédés chimiques. Des tableaux exposent les résultats des expériences dont la valeur analytique est discutée ensuite.

La seconde partie comprend :

(*a*) L'analyse *qualitative*, résolution de deux problèmes :

1° Détermination d'une huile supposée pure;

2° Reconnaître la pureté d'une huile donnée avec deux tableaux synoptiques à l'appui..

(*b*) L'*analyse quantitative* ou *oléométrie*, considérée dans la recherche des quantités de chaque composant d'un mélange d'huiles et dans le dosage des éléments constitutifs des huiles.

La troisième partie, *Monographie*, est rédigée au point de vue de la recherche des falsifications. La provenance botanique, la préparation et la production commerciale, sont suivies des propriétés organoleptiques, physiques et chimiques, exclusivement établies d'après les résultats des procédés analytiques étudiés, dont la vérification exacte, indique si l'on a affaire à une fraude ou à une huile pure. Puis vient la liste des falsifications commercialement possibles, et la recherche particulière de chaque fraude.

J'ai cru devoir mettre en tête de cette monographie, une énumération aussi succincte que possible des procédés de préparation industrielle, épuration, décoloration, désinfection, blanchiment et dérancissement des huiles.

J'ai dressé la liste suivante des huiles à examiner d'après des travaux de MM. Chateau, Fr. Chatin, Massie et Merckling, d'après l'ouvrage de M. Plauchon : *Détermination des drogues simples d'origine végétale*, et les conseils de M. le professeur Godfrin.

Pour agir sur des produits d'une authenticité indiscutable, j'ai dû préparer moi-même toutes ces huiles par simple pression à froid.

Huiles végétales étudiées.

Huile d'abricot.
Huile d'amande douce.
Huile d'arachide.
Huile de cameline.
Huile de chènevis.
Huile de colza.
Huile de coton.
Huile de faîne.
Huile de lin.
Huile de moutarde.
Huile de navette.
Huile de noisette.
Huile de noix.
Huile d'œillette.
Huile d'olive.
Huile de ricin.
Huile de sésame.

Huiles étudiées comme fraudes.

Huile lourde de houille.
Huile de résine.
Huile de croton.
Huile de pignon d'Inde.

Première partie.

EXAMEN DES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS D'ANALYSES.

Les procédés mis en pratique pour reconnaître la pureté d'une huile donnée, peuvent se diviser en trois groupes :

Procédés organoleptiques ;
Procédés physiques ;
Procédés chimiques.

Il est nécessaire de rappeler qu'une huile grasse végétale est un produit naturel dont les caractères peuvent varier, avec l'âge, l'habitat et l'idiosyncrasie personnelle de

la plante d'où elle provient; que par conséquent sa composition n'étant pas absolument constante, ses propriétés organoleptiques, physiques et chimiques, ne peuvent pas être rigoureusement établies et vérifiées. L'étude suivante prouvera que certains procédés étant plus sensibles que d'autres à ces variantes, on ne devra pas exiger dans l'analyse une concordance absolue avec les résultats exprimés. Quant aux réactifs chimiques dits *de coloration*, étant donné en outre, qu'il est difficile de s'entendre sur la détermination des couleurs, j'ai dû grouper dans tous les procédés, les colorations rapprochées ou de même nature, pour être aussi large que possible ; par exemple, on trouvera dans le même groupe *teintes vermillonnées*, les colorations indiquées par les auteurs sous les noms de *rose chair vif, abricot clair, abricot foncé, etc.*, ainsi que tous mélanges dont la coloration pourrait être reproduite à base de vermillon. *Je dois ajouter que, par suite de ces raisons, je n'attache pas à ces réactions une confiance entière, et je ne les utilise que comme complément dans une recherche analytique*, à moins *que ces réactions soient tout à fait nettes et caractéristiques.*

D'autres causes peuvent encore influencer l'exactitude des méthodes d'analyse ; je veux parler des changements que peuvent amener dans la composition des huiles, les différents procédés d'extraction et d'épuration ; les résultats dus aux réactifs de coloration sont ici les plus compromis.

La rancidité des huiles fait varier toutes les propriétés physiques et chimiques ; il sera donc nécessaire avant toute recherche de s'assurer qu'une huile n'est pas rance, et, pour ce faire, après examen des propriétés organoleptiques, il faudra épuiser par l'alcool bouillant quelques grammes d'huile et constater l'acidité de l'alcool avec le papier de tournesol. Si l'huile est reconnue rance, à défaut d'autre échantillon, on devra la dérancir par le procédé que j'indique à la troisième partie de ce travail, *Monographie.*

PROCÉDÉS ORGANOLEPTIQUES.

Odeur. — L'odeur seule peut suffire quelquefois aux commerçants, les opérateurs en se frottant l'intérieur des mains avec quelques gouttes d'huile, peuvent par l'odorat reconnaître la présence de certaines huiles dans d'autres. La chaleur quelquefois est nécessaire pour mettre l'odeur en évidence : on fait chauffer dans une petite capsule 1 ou 2 grammes d'huile à essayer et simultanément dans une autre capsule une huile de même nature dont on connaît la pureté ; on peut par ce moyen découvrir dans quelques cas une fraude qui sera ultérieurement rendue évidente. Ainsi :

Entre 150° + 200° centigrades, l'*huile d'olive* développe une odeur de fraises, qui n'est donnée par aucune des huiles pures de sésame, d'arachide et de coton, etc.

L'huile de navette chauffée répand une odeur différente ; il en est de même de l'huile de cameline, etc., etc.

Clarke a remarqué que l'odeur se dégageait mieux par addition d'acide sulfurique, mais est variable avec le lieu de provenance, suivant que l'expression a eu lieu à froid ou à chaud ou que l'huile a été épurée.

Saveur. — De même que pour l'odeur, les commerçants arrivent à reconnaître d'une manière étonnante par la saveur, la pureté d'une huile ; mais ces moyens exigent une trop grande habitude professionnelle pour qu'il soit permis de les donner comme pratiques au cours d'une analyse.

PROCÉDÉS PHYSIQUES.

Figures de cohésion.

M. Tomlinson a imaginé comme moyen physique d'analyse qualitative des huiles, de laisser tomber à la surface d'une eau tranquille contenue dans un verre, à la température de 15° à 18°, une goutte d'huile, d'une hauteur de trois millimètres au plus ou de la déposer tranquillement. Au contact de l'eau cette goutte s'étend tout d'abord pour se contracter et dessine une figure de cohésion.

Ce procédé, indiqué dans quelques ouvrages, ne m'a donné aucun résultat pratique. Tout le résultat de cette méthode serait en faveur de la distinction de l'huile de *ricin* et de l'huile de *croton* qui donnent des cercles irisés caractéristiques.

Une goutte d'huile de ricin s'étale lentement à la surface de l'eau jusqu'à la circonférence du verre en produisant de belles irisations argentées et en laissant sur les bords quelques gouttelettes peu nombreuses qui y restent adhérentes.

L'huile de coton s'étale subitement à la surface de l'eau et donne des irisations bien plus belles que celles de l'huile de ricin.

La figure de cohésion d'un mélange d'huiles renseignera immédiatement sur la présence de l'huile de croton ou de l'huile de ricin, à condition toutefois que ce mélange soit fait dans des proportions d'au moins 20 à 25 pour 100.

Cependant on ne peut tirer de là une conclusion, toutes les huiles donnent des irisations variables avec l'incidence de la lumière.

Densité des huiles.

La connaissance de la *densité* des huiles est une information très sérieuse pour l'analyse ; mais malheureusement les conclusions des expériences faites par l'un des nombreux procédés qui vont être indiqués, peuvent être viciées par la présence de la moindre proportion d'acides gras libres qui ont des densités autres que celles des glycérides qu'ils composent ; par exemple, l'*acide oléique* dont le poids spécifique ne dépasse pas 900 à 15°. En outre, il faut tenir compte du moindre écart de température et opérer avec des instruments de précision qu'il faut manier avec une certaine habileté. Toutes ces conditions réunies ne nous permettent encore pas de déceler une fraude dans une huile donnée, car nous pouvons trouver que la densité du mélange est égale à un ou deux millièmes près à celle de l'huile type ; or, nous concluons que cette huile est pure, car une huile varie de composition avec l'âge, l'habitat de la plante d'où elle provient, avec la préparation industrielle, et conséquemment la densité peut être variable, si peu que ce soit.

Nous concluons encore à la pureté si, trouvant une densité correspondante à celle de l'huile indiquée, nous sommes en présence d'un mélange fait dans des proportions voulues d'huiles de densités différentes.

Donc le poids spécifique d'une huile est un appoint sérieux à l'analyse, mais sa connaissance n'est pas une méthode à laquelle on doive se rapporter à l'exclusion de toute autre.

Lorsqu'on pourra par l'ensemble de l'analyse assurer et déterminer une fraude, on aura alors recours à la densité pour connaître les quantités de chaque sorte entrant dans le mélange. Partant alors des densités connues des huiles employées, les quantités seront simplement reconnues en employant la formule de la règle d'alliage.

Tous les praticiens qui se sont occupés de la recherche de la densité pour les huiles n'ont pas donné des résultats identiques ; cela tient probablement à une des causes que j'ai signalées plus haut. Le tableau de M. Massie, qui est rapporté ici, doit être considéré comme une moyenne exacte qu'on peut prendre pour terme de comparaison.

Densité des huiles à + 15°, celle de l'eau étant 1.

Huile de colza	0.9142	Huile d'amande douce	0.9183	Huile de chènevis	0.9255
— navette	0.9151	— abricot	0.9185	— cameline	0.9259
— olive	0.9153	— faîne	0.920	— noix	0.926
— noisette	0.917	— sésame	0.9225	— lin	0.9325
— arachide	0.9171	— coton	0.923	— ricin	0.9645
— moutarde	0.918	— œillette	0.924		

Procédé de Donny, professeur à l'Université de Gand. — Densités comparatives.

M. Donny colore une huile type avec de l'orcanette, et introduit ensuite avec une pipette une petite quantité d'huile colorée dans la masse de l'échantillon de densité inconnue; si l'on opère avec précaution, l'huile colorée se présentera sous forme d'une petite sphère suspendue dans la masse liquide :

1° La sphère gagnera le fond du vase; donc l'huile colorée a une densité plus grande que l'autre.

2° La sphère ne tendra ni à monter ni à descendre; les deux huiles seront de même densité.

3° La sphère gagnera la surface de la masse liquide; donc l'huile colorée a une densité plus petite que l'autre.

C'est un procédé comparatif dont la valeur n'a pas à être commentée.

Oléomètre de Lefebvre.— En 1839, Lefebvre (d'Amiens) construit le premier oléomètre destiné à donner la densité des huiles. Cet instrument, connu aussi sous le nom d'oléomètre à froid est basé sur la différence de densité des différentes huiles à la température de 15° centigrades. Je ne ferai qu'indiquer sa construction, son mode d'emploi, et les corrections nécessitées par la température.

Ayant reconnu pour les huiles dont je m'occupe qu'il était susceptible de donner des densités généralement trop élevées (cela vient-il d'un défaut de construction? je veux bien le croire, mais alors nous n'avons plus entre les mains qu'un instrument d'une exactitude relative); d'autre part, il n'est pas possible avec cet instrument de déterminer la densité d'un mélange d'huiles de densité supérieure à 0.940.

C'est un aréomètre à grand réservoir et à tige longue, généralement aplatie et contenant un papier sur lequel est marqué le nom de l'huile ainsi que la coloration qu'elle prend sous l'influence de l'acide sulfurique à 66°. Les chiffres de 1 à 40 sur l'échelle doivent être précédés de 9 pour exprimer la densité; si nous trouvons 17, nous lisons 9170, la densité de l'eau étant 1000. Pour corriger l'erreur due à la température à laquelle on opère, outre le tableau de correction de M. Lefebvre, et d'après lui, il suffit d'ajouter à la densité trouvée 0.001 par 1°.5 centigrades qu'indiquera le thermomètre au-delà de + 15° centigrades et de retrancher le même nombre par 1°.5 centigrades qu'indiquera le thermomètre au-dessous de 15° centigrades.

Lorsqu'on a entre les mains un instrument bien construit, on peut s'en servir avec avantage dans l'analyse quantitative; voici dans quel cas :

Nous savons par une opération préalable, que, dans l'huile d'olive, notre instrument marque 17°; que dans l'huile d'œillette, notre instrument marque 25°.

Si nous le plongeons dans un mélange des deux en proportions inconnues, nous trouvons 23°. La différence de 17 à 25 étant de 8, 1° au-dessus de 17 indique 1/8 du mélange et 6° indiquent 6/8 du mélange, etc., nous n'arriverons néanmoins qu'à une approximation relative.

Oléomètre à chaud de Laurot proposé en 1841 pour l'essai spécial de l'huile de colza. Il est fondé sur ce qu'à + 100°, les huiles n'ont pas la même densité et présentent des différences appréciables. L'instrument se compose d'une burette en fer-blanc servant de B.-M, dans lequel on place un cylindre creux renfermant l'huile à essayer; quand la température de l'huile est à + 100°, ce qui est indiqué par le thermomètre, on y plonge un aréomètre dont le zéro est le point où s'arrête l'huile de colza pure portée à + 100°. Il y a 200 parties égales au-dessous de zéro et 20 à 25 au-dessus.

Dans l'huile de lin à 100°,		l'oléomètre s'arrête à	210
—	d'œillette	—	124
—	de chènevis	—	136

Lorsque l'huile de colza est mélangée d'acide oléique, l'instrument se trouve en défaut.

Elaïomètre construit en 1843 par M. Gobley, spécialement destiné à l'analyse des mélanges d'huiles d'olive et d'œillette. Il est fondé sur la différence de densité existant entre l'huile d'olive et celle d'œillette; il consiste en un aréomètre à boule très grosse, gradué de telle manière qu'à 12°5, température ordinaire des caves à huiles, son point d'affleurement dans l'huile d'œillette, est marqué 0 en bas et son point d'affleurement dans l'huile d'olive 50° en haut.

L'intervalle entre 0 et 50° a été divisé en 50 parties égales.

Lorsqu'on fait une lecture, on double le chiffre trouvé et l'on déduit de suite le pour cent. Ainsi, par exemple, si nous lisons 35, en doublant 70, on conclut que l'huile contient 3 pour 100 d'huile d'œillette.

Etant gradué à la température de 12°5, si l'on opère à une autre température, il faut ajouter ou retrancher du nombre trouvé autant de fois 3°6 qu'il y a de degrés de température en moins ou en plus de 12° centigrades.

Alcoomètre de Gay-Lussac. — Cet alcoomètre peut servir pour la détermination des densités. D'après M. Heydenreich, on prend l'eau pour unité et l'on part de l'huile de suif jusqu'à l'huile de ricin en se servant de la table des densités de Schübler. M. Marchand s'en sert pour l'analyse de l'huile d'olive, les degrés compris entre 54 et 60 expriment toutes les densités spéciales aux huiles d'olive, d'œillette et d'arachide.

Aréomètre de Pinchon.—De tous les instruments étudiés pour les huiles, c'est le moins approprié à nos besoins, soit que nous cherchions à savoir quelles huiles sont en présence, soit que le sachant nous voulions procéder à une analyse quantitative. Car il est construit pour chaque huile en particulier, et n'est pas capable de déceler la nature de la fraude; il met simplement en garde l'acheteur qui constate, les preuves en mains, que l'huile qu'il expérimente n'est pas l'huile annoncée.

Cet instrument se compose d'un aréomètre muni dans sa grosse boule d'un thermomètre, les divisions de la tige sont liées aux degrés du thermomètre, et l'on détermine par le calcul la densité de l'huile aux diverses températures; ces chiffres constituent la seconde colonne de graduation. A la lecture le degré thermique doit être le même que le degré de la tige, sans quoi il y a fraude.

Si les degrés correspondent, on trouve en face la densité à cette température.

Densimètre de Massie. — Un densimètre de précision à tige longue sur laquelle sont tracées des divisions aussi nombreuses que possible de 0.900 à 0.975 avec suppression du premier chiffre : voilà l'instrument dont s'est servi M. Massie et qui est connu sous le nom de densimètre de Massie.

Au moyen de cet appareil qui n'a pas d'adaptation particulière aux huiles, *on obtient des résultats très exacts*, qui évidemment ne sont pas exempts de la variation de température ni de l'erreur due à la rancidité des huiles.

Quant aux *méthodes du flacon et de la balance hydrostatique*, la première n'est pas recommandable étant donnée la viscosité des huiles, leur capillarité et la difficulté de connaître la température. La seconde est réalisée au moyen de la balance de précision de *Westphal* ou de *Morrh*.

Cette balance se compose d'un thermomètre suspendu par un mince fil de platine à l'extrémité d'un levier gradué, il est équilibré à l'autre bout par un poids égal au sien. Quand on plonge le thermomètre dans l'huile, il perd un certain poids. On rétablit l'équilibre en suspendant au levier une série de cavaliers combinés, de telle sorte que la lecture se fasse très simplement. Le flotteur déplace exactement 5 centimètres cubes de liquide; le poids qu'il faut pour rétablir l'équilibre est celui de 5 centimètres cubes du liquide, dont on cherche la densité.

Lorsque le flotteur est un thermomètre, la balance devient impropre aux déterminations de densité à 100°; dans ce cas, on substitue au thermomètre une baguette de verre qui déplace 5 centimètres cubes de liquide.

Il est évident qu'une balance de précision, munie d'un plateau à crochet et flotteur, rendra les mêmes services que la précédente.

L'usage de la balance, établie dans ces conditions, et du densimètre de Massie sont les deux méthodes les plus certaines et les plus recommandables pour la recherche des densités des huiles.

Viscosité.

Le degré de fluidité ou *viscosité spécifique* est un caractère qui a sa valeur, qu'on peut utiliser comme moyen d'essai; mais il faut de grandes précautions pour amener les huiles et les maintenir pendant qu'elles coulent à la même température. Des expériences ont été entreprises à ce sujet par MM. *Schübler* et *Ure*, qui se servaient d'un appareil très primitif constitué uniquement par un entonnoir en verre, dont on connaît exactement l'aire de l'orifice d'écoulement.

Le degré de fluidité est exprimé par le chiffre qu'on obtient en divisant le nombre de secondes qu'il faut à une certaine quantité d'une huile pour s'écouler à travers un tube effilé d'un diamètre donné, par le nombre en secondes qu'il faut à une égale quantité d'eau.

Le tableau suivant est extrait des chiffres obtenus par Schübler (1).

Nom des huiles.	Degré de fluidité à 15° R.	Nombre de secondes qu'il faut pour l'écoulement à 15° R.
Huile de ricin	203.0	183
— olive	21.6	195
— colza	18	162
— navette	17.6	159
— faîne	17.5	158
— amande douce	16.6	150
— moutarde	15.6	141
— pavot	13.6	123
— cameline	13.2	119
— noix	9.7	88
— lin	9.7	88
— chènevis	9.6	87
Eau distillée	1	

L'appareil primitif dont se servait M. Schübler, peu propre à donner des résultats exacts, est remplacé par celui de M. Engler et celui de M. Redwood, de Londres. La disposition de ce dernier est bien simple: Une petite roue à aubes, actionnée par la chute d'un poids, tourne dans l'échantillon d'huile maintenu à une température déterminée par de l'eau contenue dans un vase extérieur.

Les résultats ici sont exprimés par le nombre de secondes nécessaires pour que le poids parcoure un espace déterminé (2).

Solubilité.

Dans ce chapitre de la solubilité des huiles, je place deux procédés d'analyse, dont l'un, basé sur la solubilité dans l'alcool absolu, n'a pas encore figuré comme méthode analytique; on a essayé la solubilité dans des mélanges d'alcool et d'éther, mais je ne sache pas qu'il ait été dressé des tables de solubilité dans l'alcool absolu.

J'ai pensé, en mettant en pratique cette propriété, qu'il serait possible d'obtenir une méthode d'analyse quantitative, et, quoi qu'il en soit, dans bien des cas il n'est pas inutile au praticien de savoir à quel degré telle ou telle huile est soluble dans l'alcool.

Modus operandi. — Un échantillon étant donné, on en pèse un gramme dans un flacon d'Erlenmayer taré, on ajoute dix grammes d'alcool absolu. On agite fortement à

(1) *Journal der Pharmacie*, von Elsass Lothringen, 1888.
(2) *Moniteur scientifique*, p. 901, août 1886.

plusieurs reprises et on laisse reposer pendant une heure environ. Le verre au repos occupera une position inclinée de façon que l'huile se rassemble facilement dans l'angle formé par le fond du verre et la paroi latérale. L'alcool est ensuite décanté aussi bien que possible et à l'aide d'un papier buvard. On porte le verre à la température de 40 à 50° pour chasser les dernières traces d'alcool et l'on pèse. On trouve ainsi par différence le poids de l'huile dissoute par l'alcool absolu. Rapportant ce poids à 1000 grammes d'alcool, on a la quantité d'huile dissoute exprimée en grammes.

Quantité d'huile que peuvent dissoudre 1000 *grammes d'alcool absolu (à la température de* 15° *C.) :*

Huile de navette	15 gr.	Huile de sésame	41 gr.	Huile de chènevis	53 gr.
— colza	20	— abricot	43	— coton	64
— moutarde	27	— noix	44	— arachide	66
— noisette	33	— faîne	44	— lin	70
— olive	36	— œillette	47	— cameline	78
— amande douce	39				

Abstraction faite de la particularité qu'a chaque huile de se dissoudre en telle ou telle proportion dans un même poids d'alcool, quelle est la valeur de ce procédé au point de vue de l'analyse ?

Quand il s'agit de qualifier une huile pure, ce procédé est valable, à des exceptions près, pour les chiffres rapprochés. Il est également susceptible d'indiquer qu'une huile d'olive, de noisette, d'amande douce, est falsifiée par une huile de coton et d'arachide, ou de cameline, ou de lin.

Au point de vue de l'analyse quantitative, nous avons, par exemple, une huile d'olive falsifiée par de l'huile d'arachide ; le pouvoir dissolvant de l'alcool est de 36 pour la première et 66 pour la seconde ; il est de 50 pour le mélange. Le problème est facile à résoudre :

Soit a la quantité d'huile d'olive dissoute, b la quantité d'huile d'arachide dissoute. Nous avons : 1° $a + b = 50$. Les quantités dissoutes étant proportionnelles aux pouvoirs dissolvants, nous avons : 2° $\frac{a}{36} = \frac{b}{66}$, d'où l'on déduit facilement :

$$a = \frac{36 \times 50}{66 + 36} \quad \text{et} \quad b = 50 - a$$

ou

$$a = 17.6 \quad \text{et} \quad b = 32.36.$$

Les quantités mélangées sont proportionnelles à 17.6, nombre qui représente l'huile d'olive, et 32.36, nombre qui représente l'huile d'arachide.

2° *Procédé de Valenta* (1).

Dans le *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. 252, p. 296, M. Valenta publiait une note sur une nouvelle méthode d'analyse des huiles qui consistait à mélanger dans un tube d'essai, p. e. ou ââ, 3 centimètres cubes d'huile et d'*acide acétique glacial* de densité 1.0562, chauffer jusqu'à ébullition et dissolution complète, plonger un thermomètre dans la masse au repos et noter la température à laquelle le trouble se manifestait ; ce point est le degré de *turbidité* qui différencie les huiles entre elles.

Cette méthode fut reprise par M. Allen, de Sheffield, qui lut à ce sujet un rapport à la *Society of Chemical Industry*, de Manchester, en janvier 1886. M. Allen n'est pas

(1) *Moniteur scientifique*, livr. 536, août 1886, p. 903.

d'accord avec M. Valenta sur le degré de turbidité des différentes huiles. En 1887, M. Georges Hurst reprend les travaux de MM. Valenta et Allen; il trouve des résultats tout à fait différents de ceux donnés par ses devanciers; il donne le degré de turbidité d'huiles déclarées incomplètement solubles, et joint à son rapport un tableau comparatif des résultats des trois expérimentateurs. M. Elvood s'occupe aussi de cette question et trouve des résultats différents. En face de ces divergences, M. Hurst prétend que les expérimentateurs ne prennent pas les précautions désirables; il lui est arrivé, dit-il, avec une même huile et un même acide, suivant que le tube était plus ou moins sec et que l'huile contenait des traces d'humidité, d'obtenir des résultats différents.

D'autre part, la teneur des huiles en acides libres est une cause de cette différence; étant donné que les acides oléique et acétique sont miscibles en toutes proportions, il est facile de conclure que la moindre quantité d'acide libre diminue le degré de turbidité. Cette assertion a été vérifiée par M. Hurst, qui a même déterminé le degré de turbidité d'huiles pures mélangées de tant pour 100 d'acide. La température du trouble diminue avec l'accroissement de la quantité d'acide oléique, et, lorsque la proportion arrive à 33 pour 100, le mélange est soluble à la température ordinaire.

En présence de ces données, j'ai soumis les huiles à l'expérience, m'entourant de toutes les précautions nécessaires et indiquées. Pour quelques-unes, j'ai obtenu des résultats s'approchant de ceux donnés par M. Hurst. Mais comment être certain d'une méthode d'analyse qui exige des conditions si particulières, et qui, avec des huiles pures et fraîches, donne des résultats différents avec le pays d'origine. La méthode devient alors, entre les mains d'un analyste habile, particulière à une huile provenant d'une même espèce cultivée dans un même terrain.

Comme exemple de ces différences, voici un tableau extrait des documents officiels qui prouvera le peu de valeur du procédé tel qu'il est appliqué aujourd'hui :

	VALENTA.	ALLEN.	HURST.	ELVOOD.
Huile de colza français	»	»	82 et 94	»
— colza de Settin	»	»	97 et 99	»
— coton	110	»	53 et 63	»
— olives Malaga	»	»	65, 71 et 76	»
— olives Mogador	»	»	62	»
— olives Zante	»	»	47	»
— olives Gallipoli	»	»	28	»
— lin	»	57	41	67

Chaleur.

Sous ce titre sont rangées les actions de l'acide sulfurique et du protochlorure de soufre sur les huiles, et nous sommes en présence de deux procédés qui ont pour but de donner la température maxima dégagée par un mélange d'huile avec l'un ou l'autre de ces deux réactifs.

1er *procédé Maumené.* — Ce procédé, dit aussi à l'acide sulfurique et au thermomètre, qui consiste à noter la température maxima produite par un mélange de 50 grammes d'huile avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66°, température qui est en relation avec la composition chimique des huiles examinées, est excellent et donne, lorsqu'il est entre les mains d'expérimentateurs quelque peu habiles, des résultats constants. L'opérateur doit s'entourer des précautions suivantes et opérer toujours avec les mêmes appareils :

1° D'après Maumené, le degré initial de chacun des deux corps n'est pas une cause d'erreur, mais il est bon de faire séjourner quelque temps les liquides dans le même milieu;

2° Il serait inutile d'opérer sur des huiles rances qui, par suite de la teneur en acides libres, occasionneraient des lectures thermométriques trop élevées;

3° Employer toujours un acide d'un poids spécifique exactement le même et le préserver soigneusement de tout contact avec l'air;

4° L'appareil réduit à ses éléments essentiels doit se composer d'un vase en verre dans lequel est placé un second vase de dimensions plus petites; l'espace compris entre les deux et au-dessous du second doit être garni de coton cardé ou d'une substance non conductrice de la chaleur.

L'huile est pesée dans le vase intérieur; on verse l'acide et l'on agite avec un thermomètre sur lequel on lit, au bout de quelques minutes, le degré maxima. Un verre à pied conique permettant d'agiter plus facilement ne vaut pas le vase cylindrique; suivant les différentes couches, on observe des températures différentes, inférieures à la partie rétrécie, supérieures à la surface.

En opérant de cette façon, je suis arrivé aux résultats suivants :

HUILES NON SICCATIVES.				HUILES SICCATIVES.	
NOMS DES HUILES.	DEGRÉS maxima.	NOMS DES HUILES.	DEGRÉS maxima.	NOMS DES HUILES.	DEGRÉS maxima.
Huile de noisette	38° C.	Huile de coton	55° C.	Huile d'œillette	86°.4
— olive	42	— cameline	56	— chènevis	98
— moutarde	44	— navette	55	— noix	101
— arachide	44	— colza	58	— lin	133
— abricot	46	— faîne	65		
— ricin	47	— sésame	68		
— d'amande douce	53.5				

Les expériences précédentes ne peuvent s'appliquer aux huiles siccatives et aux huiles de poisson, qui donnent une élévation de température assez notable, sans une modification.

Un chimiste anglais, M. Ellis (1), ne connaissant du procédé Maumené que le principe et pensant justement que le dégagement de gaz qui se produisait dans le mélange d'une huile siccative avec l'acide était une cause d'erreur par suite de la dépense de calorique occasionnée par le boursouflement de la masse, propose de mélanger les huiles siccatives à une huile sur laquelle l'action de l'acide sulfurique est peu sensible, et choisit une huile minérale lubrifiante de pesanteur spécifique égale à 0.915. Cette modification est aussi pratique que celle donnée par M. Maumené dans le texte original que M. Ellis ignorait.

M. Maumené prend l'huile d'olive dont le degré d'échauffement est 42° et mélange deux parties à une partie d'huile siccative, huile d'œillette par exemple. L'acide sulfurique étant ajouté, la température est de 56°,8; il n'y a ni dégagement d'acide sulfureux ni boursouflement. Il est clair qu'en faisant la part de l'huile d'olive, d'après les données fournies par une précédente expérience, la différence exprime la chaleur produite par l'huile d'œillette seule quand il n'y a pas dégagement d'acide sulfureux. Le calcul suivant rend compte de ce partage :

$$\underbrace{56^\circ,8 \times 3}_{\text{Degré moyen.}} = \underbrace{(42^\circ \times 2)}_{\text{Degré dû à l'huile d'olive.}} + \underbrace{(x \times 1).}_{\text{Degré dû à l'huile d'œillette.}}$$

d'où :

$$x = (56.8 \times 3) - (42 \times 2) = 86^\circ,4.$$

(1) *Moniteur scientifique*, juillet 1884.

Ainsi, quand le dégagement de SO^2 ne vient pas compliquer le résultat, l'huile d'œillette donne une élévation de température de 86°,4 au lieu de 74°,5.

Au point de vue de l'analyse *qualitative*, quand on a affaire à une huile pure qu'il faut déterminer, le procédé est bon. Dans la recherche des fraudes d'une huile donnée, il est d'une application absolument nulle, mais rend de réels services à l'analyse *quantitative* quand on connaît la nature des éléments en présence. En effet, si nous nous reportons au mélange d'huile d'olive et d'huile d'œillette, que nous avons expérimenté précédemment, il est possible de résoudre, comme l'a fait M. Maumené, la question inverse; le degré d'échauffement d'un mélange de deux ou plusieurs huiles connues avec l'acide sulfurique étant déterminé, donner la quantité de chaque élément du mélange.

Représentons par $\frac{a}{k}$ le rapport de l'huile d'olive à la masse, le rapport de l'huile d'œillette devra être représenté par $\frac{k-a}{k}$. Supposons, d'un autre côté, que 50 grammes de mélange aient donné une élévation de température de 46°,5; on a alors l'équation suivante :

$$\left(\frac{a}{k} \times 42\right) + \left(\frac{k-a}{k} \times 86°,5\right) = 46°,5.$$

Il n'y a plus qu'à faire $k = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$, etc., jusqu'à ce que la valeur correspondante de a vérifie l'équation à très peu de chose près; dans le cas présent, la valeur de k est SO, ce qui donne $a = 8.98$.

On reconnaît ainsi qu'un mélange qui donne une élévation de température de 46°,5 est formé, sur 10 parties, de 9 parties d'huile d'olive et 1 partie d'huile d'œillette.

On peut reprocher à ce procédé de donner des indications thermométriques trop rapprochées parfois pour des huiles pures et différentes; ce défaut, à mon avis, est facile à corriger. Voici, du reste, un second procédé qui va nous venir en aide.

Procédé basé sur l'emploi du protochlorure de soufre. — Le même appareil, les mêmes manipulations et les mêmes précautions sont indiquées d'abord. On emploie 30 grammes d'huile et des quantités de réactif variables, qui sont généralement de 2 centimètres cubes, ou 3 ou 4 centimètres cubes. Le résultat principal est l'élévation de température produite par le mélange. Puis on peut noter le temps nécessaire à cette élévation, l'état final de l'huile, la couleur de l'huile après l'expérience et le dégagement de gaz acide chlorhydrique produit par la réaction du protochlorure de soufre sur l'huile. De toutes ces remarques, la première seule a une véritable valeur; l'emploi de 2, puis 3, puis 4 centimètres cubes de réactif, ne donne qu'une élévation de température le plus souvent proportionnelle à la quantité de réactif; l'huile devient plus épaisse et donne un solide plus ou moins poisseux avec 4 centimètres cubes; la couleur change peu pour chaque huile, qui emploie 2 ou 3 à 4 centimètres cubes; le dégagement de gaz n'est vérifiable que par l'odorat. Il est donc difficile d'établir une comparaison sur ce dernier point.

Ce procédé fut l'objet d'intéressants mémoires publiés par MM. S. Caster Bell et T.-P. Bruce Varren, puis repris par M. Ch.-A. Fawsitt, qui l'applique à quelques huiles végétales ou à des graisses animales et le publie dans le *The Journal of the Society of Chemical Industry* du 31 août 1888. M. Fawsitt recommande d'employer le chlorure de couleur claire S^2Cl^2 pratiquement pur et de rejeter un chlorure plus foncé qui contiendrait SCl^2, qui distillerait au-dessous de 130° et qui laisserait plus de 2 pour 100 de résidu solide.

Appliqué avec toutes les précautions opératoires recommandées, voici les résultats que ce procédé peut donner.

Je n'emploie que 2 centimètres cubes de réactif, et je note seulement l'élévation de température et les particularités vraiment dignes de remarque.

NOMS DES HUILES.	DEGRÉS maxima.	NOMS DES HUILES.	DEGRÉS maxima.
Huile de noisette	43° C.	Huile d'olive	52° C.
— noix	44	— chènevis (2)	52.5 à 53
— arachide	45	— sésame	
— abricot		— navette	53
— amande douce	47	— ricin	55
— colza		— lin	
— coton	49	— cameline	57
— faîne	50	— œillette	
— moutarde (1)			

(1) L'huile de moutarde donne une coloration vert franc.
(2) L'huile de chènevis donne des grumeaux difficiles à éviter. — Couleur plus foncée.

Comme on le voit par ce tableau, les températures varient peu et se confondent pour beaucoup d'huiles. Aussi le procédé est-il inférieur à celui de Maumené.

Les mêmes considérations sont à noter ici pour l'analyse des huiles, tant *qualitative* que *quantitative*. Si l'on voulait corriger la perte de chaleur produite par le dégagement de gaz, il ne serait pas possible de s'adresser à l'huile minérale; on aurait recours à l'huile de noisette ou à l'huile d'arachide.

Mais si ce procédé est d'une utilité secondaire lorsqu'il est employé seul, il nous vient en aide pour quelques cas douteux du procédé Maumené.

En effet, huile de moutarde et huile d'arachide donnent toutes deux par l'essai de Maumené 44°. Par le protochlorure de soufre, nous avons :

Huile de moutarde, 50°, coloration verte;
Huile d'arachide, 45°, coloration non changée.

Il en sera de même dans d'autres cas.

Congélation.

Par abaissement de température, toutes les huiles subissent le phénomène de la congélation, soit en masse dure et compacte, soit en prenant une consistance grumeleuse. Cette considération est un appoint très sérieux pour déterminer un échantillon d'huile, et surtout dans la démonstration de la fraude. Ce point de congélation, facile à prendre à l'aide du thermomètre et d'un mélange réfrigérant est variable, pour une même espèce d'huile, avec la provenance, mais l'écart dû à cette cause n'étant que de un ou deux degrés au plus, il est possible d'en faire abstraction.

La fraude de l'huile d'olive peut être constatée par ce moyen avec toute facilité; il en est de même pour l'huile d'amandes douces. La fraude de l'huile de faîne par les huiles dont les points de congélation sont supérieurs peut être assurée; il n'en sera pas de même si l'huile est fraudée par celle de cameline et œillette, etc.

Points de congélation évalués en degrés centigrades :

Huile d'olive.... + 2 à + 6° C.	Huile d'amande douce. — 10° C.	Huile d'abricot.. — 21 à — 22° C.
— moutarde. 0	— coton........ — 12	— noisette. — 20
— navette.. — 4	— faîne........ — 17.5	— lin..... — 27.6
— sésame.. — 5	— cameline..... — 18	— chènevis. — 27.6
— colza.... — 6.25	— œillette...... — 18	— noix, encore liquide à 28°.
— arachide.. — 7	— ricin........ — 18	

Le coefficient de dilatation des huiles ne peut rendre aucun service comme méthode d'essai, car les coefficients sont trop rapprochés. Si j'en parle ici, c'est uniquement pour avoir l'occasion de donner un tableau de corrections de température pour une élévation de 1°, de façon à permettre plus de précision dans la détermination des densités.

Quand on connaît la densité d'un échantillon d'huile à deux températures différentes, soit par exemple D = 0.928 à 12° et D = 0.871 à 94°, on peut trouver le coefficient de dilatation moyen, ou mieux la correction à faire pour une élévation de température de 1°, en divisant la différence des densités par la différence des températures.

$$\text{Correct.} = \frac{928 - 871}{94 - 12} = \frac{57}{82} = 0.695 \text{ pour } 1^{\circ}.$$

Si l'on a trouvé qu'un échantillon d'huile a une densité de 0.9237 à 22°, on peut trouver la densité à 15° en multipliant $(22 - 15) \times 0.695 = 4.96$ et ajoutant 4.96 à 923.7 pour avoir la densité à 15°.

$$D = 15^{\circ} = 923.7 + 4.96 = 927.66.$$

Il est évident que pour des températures au-dessus de 15°, il faudrait faire une soustraction au lieu d'une addition.

Si maintenant on connaissait la correction de température, on trouverait le coefficient de dilatation en divisant la correction par la densité.

Tableau des corrections à faire pour une différence de température de 1°.

Huile d'olive	0.629	Huile de lin	0.649	Huile d'œillette	0.695
— arachide	0.655	— ricin	0.653	— abricot	0.696
— noisette	0.620	— amande douce	0.695	— faîne	0.710
— sésame	0.624	— chènevis	0.826	— noix	0.739
— coton	0.629	— colza	0.687		

Electricité.

Diagomètre de Rousseau. — Cet instrument est fondé sur la propriété qu'ont les huiles grasses, à l'exception de l'huile d'olive, de conduire facilement l'électricité.

Il se compose d'une pile galvanique sèche; un fil communique avec la terre et l'autre plonge dans une capsule métallique qui communique au pivot d'une aiguille aimantée. Un cercle divisé est tracé sur la cloche qui recouvre l'aiguille.

L'huile à essayer se place dans la capsule; l'arc de cercle parcouru par l'aiguille et le temps que cette aiguille met à atteindre sa plus grande déviation indiquent la plus ou moins grande conductibilité de l'huile. Ainsi, moins l'huile conduit l'électricité, plus la déviation est lente. L'huile d'olive conduit 675 fois moins bien que toute autre huile végétale.

Lumière.

Analyse spectrale. — L'analyse spectrale peut servir à révéler la présence de la chlorophylle et, par déduction, d'une huile végétale; mais ses indications deviennent moins sensibles, suivant que l'huile est plus vieille ou qu'elle a été raffinée avec plus ou moins de soins.

Indices de réfraction. — En 1863, M. Torchon a étudié l'application des indices de

réfraction comme moyen d'analyse qualitative et quantitative (1). Ces chiffres, bien qu'assez rapprochés les uns des autres, peuvent donner des indications de fraude dans le cas où il n'y a pas correspondance entre l'indice indiqué et celui trouvé. Cet essai doit être précédé d'un examen minutieux de quelques propriétés des huiles qui, préparées d'ancienne date, font varier la densité et l'indice de réfraction. Peu pratique pour des commerçants, ce procédé rendrait quelques services entre les mains d'un analyste habile pour l'analyse quantitative. N'étant pas à la portée de tous, je n'en parlerai pas plus longuement, me réservant d'y revenir au chapitre de l'*Oléométrie*.

Lumière polarisée. — On admettait généralement, il y a quelques années, et on admet encore en partie aujourd'hui, que les huiles végétales n'ont aucune action sur la lumière polarisée, à l'exception toutefois de l'huile de ricin et de l'huile de résine, dont les pouvoirs rotatoires sont connus de longue date. Cette opinion fut détruite en 1887 par M. Bishop (2) qui, d'après plusieurs expériences exécutées sur des huiles authentiques et de diverses provenances, démontre que le plan de polarisation subit une déviation droite ou gauche, qu'il exprime en degrés saccharimétriques, avec des huiles différentes.

M. Bishop se sert du saccharimètre de Laurent et du tube de 20 centimètres; les huiles sont filtrées au préalable et la température du moment de l'expérience est de 13°-15° centigrades.

Voici les résultats obtenus par l'expérimentateur :

NATURE DE L'HUILE ET DATE DE L'EXTRACTION.	DÉVIATION exprimée en degrés saccharimétriques.	DATE de l'examen.
Huile d'amande douce	— 0°7	17 janvier 1884.
— arachide (côte occidentale d'Afrique)	— 0.4	Id.
— colza indigène	— 2.1	Id.
— colza du Japon, avril 1884	— 1.6	25 avril 1884.
— lin étranger	— 0.3	17 janvier 1884.
— noix	— 0.3	Id.
— œillette, 1883	0	Id.
— olive, 1884	+ 0.6	Septembre 1884.
— pavot à froid, 1883	0	17 janvier 1884.
— pavot à chaud, 1883	0	Id.
— sésame ancien	+ 3.1	Id.
— sésame à chaud	+ 7.2	Id.
— sésame, 1878	+ 4.6	Id.
— sésame, 1882	+ 3.9	Id.
— sésame, 1882	+ 9	Id.
— sésame des Indes, 1884	+ 7.7	25 avril 1884.

En rapport avec le travail de M. Bishop, M. Peters, qui s'occupe depuis quelques années de l'action de la lumière polarisée sur les huiles, publia ses résultats, les plus complets qui existent aujourd'hui. M. Peters se sert du même appareil, mais diminue la valeur de l'angle en amenant le 0 à + 10°; les mêmes précautions sont prises pour le filtrage et les huiles sont, au besoin, décolorées préalablement par le charbon animal lorsqu'elles sont trop foncées; l'expérimentateur prend en même temps le degré saccharimétrique et le degré normal exprimé en degrés, minutes et secondes. Voici ses résultats :

(1) Thèse de pharmacie, Paris, 1863.
(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, octobre 1887.

	DEGRÉS NORMAUX.	DEGRÉS DU SACCHARIMÈTRE.
Huile d'arachide. — Moyenne d'un grand nombre d'expériences..	— 6′	+ 0°5
— Une seule expérience a donné	+ 4′20″	+ 0°3
— Une autre expérience a donné	0°	0°
— Une expérience a donné une déviation qui peut être considérée comme un maximum.	— 27′20″	— 2°1
Huile d'amande douce. — La moyenne de cinq expériences qui donnèrent peu d'écart a été de	— 2′30″	— 0°2
Huile de colza. — Moyenne d'un grand nombre d'expériences..	— 15′30″	— 1°2
— Minimum	— 6′30″	— 0°5
— Maximum	— 16′50″	— 1°3
Huile de chènevis. — Moyenne d'expériences	— 6′30″	— 0°5
Huile de coton. — Moyenne de quatre expériences qui ont donné peu d'écart	— 9′	— 0°7
Huile de croton. — Minimum	+ 9°10′	+ 42°3
— Maximum	+ 9°20′	+ 43°0
Huile de faîne	Inactive.	»
Huile de lin. — La plupart du temps inactive, quelquefois il y a déviation à gauche. — Moyenne	— 1′	— 0°3
Huile de noisette. — Moyenne	— 2′40″	— 0°2
Huile de noix	Inactive.	»
Huile d'œillette. — De nombreuses expériences ont donné :		
— Moyenne	— 7′30″	— 0°6
— Minimum	— 1′30″	— 0°1
— Maximum	— 9′5″	— 0°7
Huile d'olive. — Plus de 100 expériences, de l'année 1881 à l'année 1886, prises à Aix, Nice, Menton, Barry, Port-Maurice, ont donné des résultats constants.		
Huiles comestibles. — Moyenne	+ 9′50″	+ 0°75
— Minimum (rare)	+ 5′10″	+ 0°4
— Maximum (rare)	+ 13′	+ 1°0
(Presque tous les résultats se trouvent entre 8′ et 10′).		
Huiles destinées à l'industrie ou à l'éclairage	+ 16′50″	+ 1°3
Huiles à graisser, demi-solides — Moyenne de quatre expériences.	+ 22′	+ 1°7
— Maximum	+ 26′	+ 2°0
Huile de ricin. — Moyenne	+ 8°50′	+ 40°7
Huile de sésame. — Moyenne	+ 1°5′	+ 5°0
Huiles comestibles. — Minimum	+ 0°44′	+ 3°4
— Maximum	+ 1°27′	+ 5°9
Huile d'industrie. — Moyenne	+ 1°57′	+ 9°

Ayant à ma disposition des huiles authentiques, j'ai répété sur chacune d'elles les expériences précédentes de MM. Bishop et Peters; je me suis servi du saccharimètre de Laurent avec des tubes de 20, 10 et 2 centimètres, suivant que j'avais affaire à des huiles moins ou plus colorées; les déviations indiquées étant proportionnelles aux longueurs des tubes, j'ai ramené dans le tableau ci-dessous ces déviations à celles qui seraient indiquées par le tube de 20 centimètres.

	DEGRÉS SACCHARIMÉTRIQUES.		DEGRÉS SACCHARIMÉTRIQUES.
Huile de cameline	— 2.3	Huile de noix	0
— de coton	— 1	— abricot	0
— d'amande douce	— 1	— olive	+ 0.5
— colza	— 0.8	— curcas purgans (pignon d'Inde)	+ 0.9
— faîne	— 0.8	— moutarde	+ 3
— œillette	— 0.7	— sésame	+ 5
— chènevis	— 0.5	— navette	+ 10
— arachide	— 0.3	— ricin	+ 43
— noisette	— 0.3	— croton	+ 46
— lin	0		

Les huiles végétales agissent sur la lumière polarisée ; la déviation est négative ou positive, suivant les sortes, et variable pour une même sorte avec les nombreuses causes qui influent sur leurs propriétés physiques et chimiques. Voilà le résultat général qu'on peut tirer de ces travaux. Quant à l'application, il est évident qu'elle ne peut donner un résultat rigoureux et que l'analyse qualitative peut seule en tirer parti.

M. Rémont, dans un travail analytique sur les huiles végétales, signale leur falsification par l'*huile de résine*, dont la déviation est positive et égale, en moyenne, à 30° saccharimétriques. On concluait, d'après lui, qu'une huile dextrogyre devait contenir de l'huile de résine. Aujourd'hui, on ne pourra conclure dans ce sens que si la fraude dépasse un certain taux, et à la condition qu'on agisse sur un mélange déterminé dont on connaît la moyenne du pouvoir rotatoire de chaque composant du mélange.

M. Peters entrevoit la possibilité de découvrir l'origine d'un savon, en mettant en liberté les acides gras et prenant leur pouvoir rotatoire ; ce moyen analytique doit être à établir tout entier ; je ne sache pas que l'auteur ait publié quelque chose à ce sujet.

Tableau des procédés physiques.

HUILES A ESSAYER.	DENSITÉS.	VISCOSITÉ. — Degré de fluidité à 15° Réaumur.	SOLUBILITÉ. — Nombre de grammes solubles dans 1000 alcool absolu.	CHALEUR. Maumené.	CHALEUR. Protochlorure de soufre.	POINTS de congélation.	CORRECTION à faire pour une variation de température de 1° C.	TORCHON. Indices de réfraction à + 16°.	TORCHON. Indices de réfraction à + 21°.	DÉVIATION du plan de polarisation. — Degrés saccharimétriques.
			Grammes.	Deg. cent.	Deg. cent.	Deg. cent.				
Huile d'abricot	0.9185	»	43	46	47	— 20. Liq.	0.696	»	»	0
— amande douce	0.9183	16.6	39	53.5	47	— 10	0.695	1.4721	1.4697	— 1
— arachide	0.9171	»	66	44	45	— 7	0.655	»	1.4695	— 0.3
— cameline	0.9259	13.2	78	56	57	— 18	»	»	»	— 2.3
— chènevis	0.9255	9.6	53	98	52.5	— 27.5	0.826	»	1.4741	— 0.5
— colza	0.9142	18.0	20	58	47	— 6.25	0.687	1.4743	1.4709	— 0.8
— coton	0.9230	»	64	55	49	— 12	0.629	»	»	— 1
— faîne	0.9200	17.5	44	65	50	— 17.5	0.710	»	»	— 0.8
— lin	0.9325	9.7	70	133	57	— 27.6	0.649	»	1.4787	0
— moutarde	0.9180	15.6	27	44	50	0	»	1.4795	1.4763	+ 3
— navette	0.9151	17.6	15	57	53	— 4	»	»	»	+ 10
— noisette	0.9170	»	33	38	43	— 20	0.620	»	»	— 0.3
— noix	0.9260	9.7	44	101	44	— 28. Liq.	0.739	1.4775	1.4751	0
— œillette	0.9240	13.6	47	86.4	57	— 18	0.695	1.4775	1.4755	— 0.7
— olive	0.9153	21.6	36	42	52	+ 2 à + 6	0.640	»	2.4671	+ 0.5
— ricin	0.9645	20.03	Très soluble.	47	56	— 18	0.653	»	1.4775	+ 43
— sésame	0.9225	»	41	68	52.5	— 5	0.624	»	1.4703	+ 5

PROCÉDÉS CHIMIQUES.

Procédé Poutet (1819). — Ce procédé, le premier en date, imaginé par M. Poutet, s'appliquait uniquement à la falsification de l'huile d'olive par l'huile d'œillette; très sensible dans ce cas, il mérite néanmoins d'être généralisé.

Le réactif exige une préparation presque immédiate au moment du besoin et doit être préparé de la façon suivante :

6 grammes de mercure;
7 gr. 50 d'acide azotique à 38° Baumé.

C'est donc un mélange d'acide azotique en excès d'un peu d'acide hypoazotique, de proto, de deutonitrate et peut-être de nitrite de mercure.

On emploie :

8 grammes de ce réactif;
96 grammes d'huile;

ou encore, comme je l'ai fait d'une manière plus économique :

2 grammes de réactif;
24 grammes d'huile.

L'huile est logée dans un flacon à large ouverture de 30 grammes; on ferme avec un liège après addition du réactif et on imprime de 10 en 10 minutes de fortes secousses au flacon, et cela pendant 2 heures. On maintient en lieu frais et, après un repos de 24 heures, l'élaïdine qui s'est formée apparaît sous forme d'une masse de consistance variable. On examine donc la coloration et la consistance des huiles soumises à cet essai.

POUTET.

(1) Décoloration presque complète	Masse cassante, ferme et sonore	Olive. Noisette.
	Consistance de miel, grumeleux, coulant à + 18°.	Amande douce.
(2) Colorations variant du rose chair au jaune orangé; pas de solidification ni d'épaississement, mais dépôt de couleur jaune ± mélangé		Abricot, sésame, lin, colza, moutarde, navette, cameline, noix, ricin, œillette, chênevis.
(3) Coloration jaune orangé	Consistance d'axonge	Arachide. Coton.
(4) Coloration rose chair, mélangé d'orangé, précipité presque immédiat de grumeaux occupant, après 24 heures, la moitié du volume total		Faîne.

Ce procédé, qui ne nous permet pas de distinguer entre elles les huiles du groupe (2), nous permet d'assurer que les huiles du premier groupe sont ou non adultérées par celles du second; cette certitude est moins grande pour l'adultération par les huiles d'arachide et de coton, et, bien qu'on ne puisse exprimer le résultat en chiffres, ce procédé peut rendre des services à l'analyse quantitative, soit qu'on cherche les fraudes d'une huile suspecte, soit qu'on veuille déterminer une huile douteuse; loin d'être complet, c'est le premier pas d'une clef dichotomique.

En 1832, M. Boudet reprend le réactif de Poutet, le transforme en acide hypoazotique dissous dans de l'acide azotique à 35° Baumé.

Acide hypoazotique. . . . . 10 grammes.
Acide azotique . . . . 30 —

Il emploie 0 gr. 06 de ce réactif avec 5 grammes d'huile d'olives et obtient une solidification en 1 heure 1/4. Il remarque qu'il y a un retard de 40′ avec 1 pour 1000 d'huile d'œillette et de 90′ avec 1/20. Partant de là, il base son procédé sur la détermination du temps de solidification de l'huile, solidification produite ici, comme dans le procédé de M. Poutet, par l'action de l'acide nitreux sur l'oléine et l'acide oléique, pour former des corps isomériques d'élaïdine, de Poutet, d'un point de fusion plus élevé.

MM. Soubeiran et Blondeau, qui ont repris ces expériences, concluent en disant : que la durée de solidification n'est pas identique avec les huiles d'une même plante provenant de régions différentes, et que souvent les huiles impures se prennent en masse avant les huiles pures, fait que M. Boudet n'avait pas entrevu, puisqu'il pensait que la présence d'une quantité constante d'huile étrangère retardait d'une manière constante la solidification de l'huile.

Cet essai, quoi qu'en dise M. Fr. Chatin, n'a aucune valeur exacte. Reste maintenant les colorations produites, lesquelles colorations j'ai examinées avec soin et qui m'ont donné des résultats moins certains que par le procédé Poutet. Il est donc inutile d'insister plus longtemps sur les résultats de M. Boudet, et ceci étant dit, je passerai plus rapidement encore sur le procédé Faurè (1839) qui n'est qu'une modification du précédent et n'a pas plus de valeur; il consiste dans l'emploi de 3 pour 100 d'acide pour la même quantité d'huile, c'est-à-dire un peu plus du double de la quantité indiquée par M. Boudet.

Dans la même année 1839, M. Fauré propose le procédé dit « à l'ammoniaque » : 1 partie pour 10 parties d'huile.

Il examine la coloration et la consistance du mélange. J'ai répété ses expériences, j'ai obtenu pour les huiles qu'il a étudiées les mêmes résultats; mais pour toute la série, rien de saillant, ni comme coloration, ni comme consistance. Les huiles deviennent épaisses unies, ou épaisses plus ou moins unies, plus ou moins grenues, états bien difficiles à décrire exactement et, par suite, difficulté d'assurer s'il y a mélange.

Procédé Diésel. — M. Diésel, le premier, a employé l'acide nitrique AzO^3H du commerce seul et concentré pour les réactions de colorations sur les huiles de navette, d'olive et d'œillette.

J'ai appliqué ce réactif aux huiles à étudier dans la proportion de 5 parties d'huile pour 1 partie d'acide. On examine la coloration au moment de l'agitation, puis après 5 minutes environ et après 12 heures.

Voici le tableau donnant ce résultat :

Diésel.

(1) Le mélange devient blanc..	5 m., orangé. — 12 h., jaune orangé........		Abricot.
	5 m., citron faible. — 12 h., citron faible ...		Noisette. Amande douce. Arachide.
(2) Vert ou vert clair ± mélangé de jaune	5 m., jaune citron. — 12 h.	Jaune doré	Olive.
		Brun jaunâtre....	Sésame.
	5 m., brunit. — 12 h. . .	Brun orangé	Chènevis.
		Brun chocolat	Lin.
		Orangé..........	Colza.
(3) Couleur vermillonnée, du rose chair à l'orangé....	5 minutes. — 12 heures. La couleur change peu ou se mélange de jaune		Cameline. Faîne. Navette. Ricin.
	5 m., même couleur. — 12 h., jaune clair....		Noix.
(4) Coloration chamois qui devient, après 12 heures, rouge orangé...........			Moutarde.
(5) Pas de changement sensible de coloration..........	12 heures, brunit		Coton.
	12 heures, jaunit..........................		Œillette.

Ce tableau considéré isolément a son importance et peut rendre de réels services à l'analyse qualitative d'une huile inconnue ; il peut indiquer la prédominance d'une huile dans un mélange, et, dans le cas d'une huile connue, peut servir à déceler avec certaine précision les fraudes commercialement possibles.

Procédé Barbot, 1846. — Ce réactif n'est autre chose que l'acide azotique, saturé de bioxyde d'azote, que l'on prépare en faisant barboter du bioxyde d'azote (produit par action de l'acide azotique sur la tournure de cuivre), dans de l'acide nitrique commercial jusqu'à ce qu'il ait atteint une couleur vert foncé.

Le réactif dégage à l'air d'abondantes vapeurs nitreuses. On emploie 2 grammes pour 20 grammes d'huile contenue dans un verre à pied ou mieux dans un flacon à large ouverture qui permet d'agiter fortement le mélange pendant *deux* minutes environ. On examine : 1° La coloration après le mélange ; 2° La coloration après 12 *heures* ; 3° La solidification.

Quelques auteurs proposent de noter le temps nécesssaire à la sodification. J'ai remarqué, au cours de ces expériences, que les indications données par ce troisième facteur sont sans intérêt appréciable.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus, qui ont leur valeur dans l'analyse qualitative, bien qu'ils indiquent peu au groupe (5) ; mais néanmoins ils permettent de fixer l'acheteur sur les fraudes. C'est pour les huiles d'olives et d'amandes douces que l'on en peut tirer le meilleur parti.

BARBOT.

(1) Teinte blanc jaunâtre ou citron faible	12 h. Bleuâtre. — Huile de fabrique...	Solidification complète	Olive.
	12 h. Citron faible. — Huile fine		
	12 h. ———	Consist. d'axonge...	Amande douce.
(2) Vert clair ou verdâtre....	12 h., brunit	C. ———	Chènevis.
	Devient blanc jaunâtre..	Solidification.	Noisette.
(3) Jaune citron vif	Brunit..	C. ———	Lin.
(4) Chamois pâle ± mélangé de jaune..............	12 h., citron..........	Consistance de miel, coulant à 18°C..	Moutarde.
		Axonge..........	Navette.
	12 h. ———	C. ———	Œillette.
(5) Teintes vermillonnées, du rose chair à l'orangé....	12 h. ———	C. ———	Abricot, ricin, coton.
	12 h. ———	Consistance de miel, coulant à 18°C..	Arachide.
	Teintes jaunes mélangées.	C. ———	Noix.
		C. ———	Faîne.
		C. ———	Cameline.
	Jaune citron	Consistance de miel.	Sésame. Colza.

N. B. — Les traits indiquent que la coloration ne change pas après le temps indiqué et qu'il n'y pas de solidification.

J'ai pris d'une manière générale 12 heures pour une seconde lecture des colorations, mais elles peuvent être stables au bout d'un temps bien plus court, de même qu'elles peuvent se solidifier en moins de temps.

Procédé Heydenreich, 1848. — En 1848, M. Heydenreich, pharmacien à Strasbourg, examina l'action de l'acide sulfurique sur les huiles. 1 goutte de SO^4H^2 concentré sur 10 à 15 gouttes d'huile. Mais il reconnaît qu'une foule de choses, telles que le mode de préparation, l'épuration par les moyens indiqués, la provenance, etc., empêchent le procédé de donner des réactions bien tranchées pour chaque huile. En l'appliquant au

choix que j'ai fait, il m'a permis de grouper les huiles et si, employé seul dans l'analyse ou dans la recherche de la fraude, il est incomplet, du moins il peut compléter les autres procédés. La méthode que j'ai suivie dans son emploi et la meilleure, je crois, est la suivante :

L'huile est déposée sur une soucoupe, on laisse tomber la goutte d'acide; pour l'huile de *moutarde* on peut constater une auréole bien distincte des autres, mais seule à noter ; pour toutes les autres huiles, on pose l'agitateur à l'endroit ou la goutte est tombée et on agite ; il apparaît en stries d'abord une coloration qu'on note, puis on note la coloration qui suit dans les cinq minutes.

HEYDENREICH.

Jaune ± citron, qui devient ± verdâtre et ensuite vert brunâtre		Olive, œillette, amande douce, arachide, noisette et ricin.
Stries ou coloration rouge orangé vif ou rouge brun	Coloration de goudron végétal	Colza, navette, sésame, lin.
	Brun noirâtre	Abricot, faîne.
	Le mélange devient plus brun	Cameline.
Jaune avec stries brunes ou coloration brun jaune	Brun	Noix.
	Brun noirâtre sale	Coton.
Vert émeraude faible, qui devient goudron végétal		Chènevis.
Auréole bleuâtre. — Coloration noirâtre sale		Moutarde.

Procédé Penot. — M. Penot a imaginé de saturer l'acide sulfurique par du bichromate de potasse; on emploie ce réactif de la même manière que le précédent ; mais comme lui, il ne permet pas, pour les mêmes raisons, de donner des caractères particuliers bien nets. J'ai conclu avec ce procédé à une division en colorations approchées, qui peut avoir son utilité comme complément d'un procédé donnant plus de détails, ou pour servir à une clef dichotomique.

PENOT.

Il se forme une tache vert pré qui se place à la partie inférieure de l'huile, et en suspension dans l'huile des stries brun jaune ± vif	Noisette, noix, amande douce, olive, faîne, œillette, ricin, arachide, moutarde.
Il se forme une magnifique auréole vieux bleu	Navette.
Brun noir (placées par dégradation de teintes)	[1] Lin, [2] chènevis, [3] colza, et [4] sésame.
Brun mélangé de terre de Sienne	Abricot, cameline, coton.

Procédé Behrens. — M. Behrens, pharmacien à Sainte-Croix (Vaud, Suisse), essaye sur les huiles le mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'acide azotique du commerce. Il emploie 10 grammes d'huile à essayer, 10 grammes du mélange acide et examine les colorations. Je me suis servi pour ce procédé d'un flacon de 30 grammes à large ouverture qui m'a permis une vigoureuse agitation, en même temps qu'il m'était plus facile d'examiner les colorations par transparence, qu'il faut décrire rapidement ; car le mélange brunit de plus en plus dans l'espace de deux à trois minutes. Ce procédé, bien que nécessitant encore des groupements, est bon à employer ; il est surtout remarquable pour l'huile de sésame qui peut se déceler dans une autre huile, mais en faibles proportions.

BEHRENS.

Teintes vertes ou verdâtres....	Vert pré vif qui brunit de plus en plus	Sésame.
	Passe au chocolat plus ou moins violacé qui s'empourpre en brunissant	Colza. Navette. Moutarde.
Jaune clair, devient fauve, chamois, et brunit		Olive. Abricot.
Teinte chocolat.............	Chocolat franc...........................	Lin.
	Brun chocolat, mélangé de rouge par transparence	Chènevis.
	Violacé, puis chocolat, mélangé de rouge par transparence	Cameline.
Teinte vieux rose ou fleur de pêcher..................	Change peu.........................	Ricin.
	Teinte devient chocolat et brunit...........	Œillette.
	Teinte brunit............................	Amande.
Teintes vermillonnées........	Vermillon faible. — Chocolat..............	Noix.
	Vermillon .... / Vermillon vif ..... devient rouge brun.....	Faîne, noisette.
Teintes brunes immédiates....	Rouge brun..........................	Coton.
	Brun mélangé de terre de Sienne	Arachide.

Procédé Roth. — M. Roth indique un autre procédé; il mélange p. e. pour cent d'huile et de SO^4H^2 concentré, agite et projette le mélange dans de l'eau, le savon acide gagne le fond, et on observe des colorations réellement peu diverses, qui nécessitent une certaine habitude; ce procédé, comme les autres, je l'ai expérimenté, et n'ai rien trouvé de bien saillant; le groupement des huiles se ferait comme précédemment; je n'insiste donc pas sur ce sujet.

Procédé Calvert. — En 1854, M. Crace Calvert, de Manchester, pour apprécier le degré de pureté de certaines huiles employées dans l'industrie et reconnaître autant que possible les falsifications dont elles peuvent être l'objet, a fait une étude et donné un tableau des réactions de divers acides à des densités différentes et de la soude caustique.

Il emploie :

L'acide SO^4H^2 D = 1.475;
Id. D = 1.530;
Id. D = 1,635;
L'acide nitrique D = 1.180;
Id. D = 1.220;
Id. D = 1.330;
L'acide phosphorique sirupeux;
Solution de soude caustique D = 1.340;
Le mélange d'acide nitrique D = 1.33 et sulfurique D = à volumes égaux.
L'eau régale.... { Acide chlorhydrique 25 vol.; Acide nitrique 1 vol.

Tous ces essais sont faits à froid, en mélangeant 1 vol. du réactif et 5 vol. d'huile et notant la coloration.

Puis il fait agir l'acide nitrique et successivement la soude, il en déduit un caractère de consistance.

L'eau régale et la soude, déduit de même une consistance.

Avec ce nombre de réactifs, M. Calvert dresse un tableau, qui permet de reconnaître, dit-il, une huile pure et de découvrir les fraudes.

J'ai expérimenté le procédé en entier, mais je ne conclus pas avec M. Calvert.

L'action de la soude seule ne nous apprend pas grand'chose. Quant aux réactions des acides sulfurique et nitrique dilués, elles peuvent se rapporter à deux :

1° Acide sulfurique D = 1.530, qui donne les colorations :

	COLORATION.		COLORATION.
Huile d'olive	Vert pâle.	Huile de pavot	Blanc ou peu de changement de coloration.
— noisette	Id.	— ricin	
— sésame	Id.	— amande douce	
— lin	Vert sale.	— arachide	
— chènevis	Vert franc.	— coton	
— navette	Vert intense.	— noix	Gris.
— moutarde	Id.	— cameline	
		— colza	
		— faîne	

2° Acide nitrique D = 1.33 dont nous connaissons les résultats, procédé Diésel. Le mélange des acides a été expérimenté par M. Behrens, le résultat nous est aussi connu.

L'eau régale donne très peu de chose, et l'action de la soude caustique, après l'action de l'acide, donne des résultats d'une modeste valeur.

Procédé Cailletet. — En 1859, M. Cailletet, lauréat de la Société industrielle de Mulhouse, pharmacien à Charleville, présente un travail long et minutieux dans lequel il expose quatre procédés basés sur des colorations assez caractéristiques pour rechercher la pureté des huiles. M. Cailletet ne trouve pas un réactif nouveau, mais il combine ceux déjà employés, fait usage des différences de densité et utilise l'action de la chaleur. Comme on va le voir dans l'exposé qui suit, sa méthode n'est pas assez générale, ses réactions de coloration sont trop rapprochées, la température ambiante, le temps de solidification sont des facteurs que nous n'avons pas encore admis, car ils sont trop difficiles à maintenir et à préciser, étant donné que le corps sur lequel on opère est variable pour une même espèce suivant l'habitat et l'iodiosyncrasie de la plante ou de l'animal qui l'a produit. Il faut des procédés qui permettent de passer sur beaucoup de ces conditions et qui puissent être mis plus sûrement entre les mains de tous. En un mot, le travail de M. Cailletet est trop minutieux.

Premier procédé. — Action sur les huiles pendant 30 *secondes d'un mélange de* SO^4H^2 *chaud* D = 1.80 *à* 1.84 *ou* 63° à 66° *Baumé et de* AzO^3H *concentré* D = 1.35 *à* 1.40 *ou* 35° à 40° *Baumé ; observer les colorations sur l'huile et l'acide.*

Précautions à prendre. La quantité d'acide doit varier avec la température à laquelle on opère à + 7°-9°, on emploie 7 centimètres cubes de SO^4H^2 ; de + 10° à 14° il faut 6 centimètres cubes d'acide ; de + 15° à 19°, 5 centimètres cubes ; de + 20° à 24°, 4 centimètres cubes.

Dans un tube à essai on met : 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré ; 3 centimètres cubes d'eau, à agiter ; sur ce mélange chaud on verse 4 centimètres cubes d'huile, puis 3 centimètres cubes d'acide azotique. On agite pendant 30 secondes, on plonge alors le tube dans l'eau froide pendant 5 minutes, on le retire, on laisse reposer 15 minutes, et l'on examine les colorations.

Deuxième procédé. — Action de l'acide hypoazotique dissous dans l'acide azotique, examen des colorations.

Particularités. — Opérer à + 10° et + 12° pour les huiles d'olive, d'arachide et de sésame, à + 16° + 20° pour l'huile de colza. En été, refroidir l'huile et le réactif.

Réactif. — 3 grammes 40 de mercure, 34 à 35 grammes d'acide azotique du commerce D = 540 ; coloration vert foncé ; l'employer une demi-heure après sa prépa-

ration à la dose de 3 centimètres cubes pour 4 centimètres cubes d'huile; on agite le mélange pendant 5 secondes. L'opération se fait dans un petit flacon de 15 centimètres cubes 3, si la liqueur d'essai est ancienne, la coloration n'est pas assez apparente; pour la faire ressortir, on peut ajouter 1 à 2 centimètres cubes de la liqueur; dans ce cas, il faut mettre le flacon dans de l'eau froide pendant 30 secondes sans l'essuyer en l'en retirant; mais il ne faut jamais colorer trop fortement, et surtout l'huile d'olive, parce que la couleur *bleue vert de gris* empêcherait de voir la coloration de l'huile.

Troisième procédé. — Action de l'acide hypoazotique pendant 5 minutes à la chaleur de l'eau bouillante. Noter le temps nécessaire à la solidification.

L'huile doit être filtrée, privée de toute trace d'humidité, et refroidi si la température ambiante est de plus de 15° centigrades.

Dans un tube à essai on introduit 20 grammes d'huile, on fait tomber 10 gouttes de SO^4H^2 de $D = 1.84$; on mélange, on ajoute 10 gouttes d'$AzO^3H = D = 1.40$; on mélange pendant une minute.

On porte le tube à l'ébullition qui durera 5 minutes, puis on le plonge dans de l'eau froide.

Ce mélange des deux acides produit de l'acide hypoazotique, car l'huile ne se solidifie pas par l'acide azotique seul : l'acide sulfurique s'empare de l'eau de l'acide azotique qui alors se décompose en oxygène et acide hypoazotique. Le temps demandé pour la solidification est variable pour de l'huile d'olive pure. L'huile de sésame demande 10 gouttes de SO^4H^2 et 20 gouttes de AzO^3H pour se solidifier. L'huile d'arachide demande 15 gouttes de SO^4H^2 et 40 gouttes d'AzO^3H. L'huile de colza est encore pâteuse après 24 heures avec dépôt de matière noire si elle n'a pas été épurée.

Quatrième procédé. — Action du bioxyde d'azote dans un petit verre à pied d'une contenance de 30 *grammes. On place quelques grammes de mercure,* 12 *centimètres cubes* d'AzO^3H $D. = 1.40$ *et 4 centimètres cubes d'huile. Le mercure en se dissolvant donne du bioxyde d'azote qui fait mousser l'huile et la colore.*

On considère la coloration de la mousse et celle de l'huile qui est réunie sous la mousse. L'opération doit être faite à une température supérieure à + 12° pour que le mercure ne se recouvre pas d'azotate. Les réactions vraiment caractéristiques données par ce procédé sont consignées dans le tableau suivant :

NOMS DES HUILES.	1er PROCÉDÉ. 7 CENT. CUBES d'acide sulfurique.	6 CENT. CUBES	5 CENT. CUBES	4 CENT. CUBES	2e PROCÉDÉ. COLORATION.	3e PROCÉDÉ. MOUSSE.	HUILE.
Arachide...	Infusion café pour l'huile. — L'acide n'est pas coloré.				»	Citron et orangé.	Jaune orange.
Colza......	Brun rouge.	Huile rouge groseille. — Acide incolore.			Bistre, puis minium. Solidification jaune citron.	Mousse volumineuse orangée.	Rouge orange.
Lin.......	»	»	»	»	»	Mousse volumineuse orangé foncé.	Toute l'huile est en mousse.
Œillette ...	»	»	»	»	»	Orangé foncé.	Id.
Olive......	Maroquin foncé.	Maroquin pâle.	Paille.	Paille.	Bleu vert de gris. Solidification.	Mousse s'affaisse.	Citron.
Sésame	Huile rouge brun. Acide rouge orange.	Huile rouge brun. Acide rouge orange.	Huile orangé foncé. Acide safran.	Huile orangé. Acide safran.	Rouge brique. Solution orangée.	Orangé.	Orangé.

Procédé Château. — En 1861, la Société industrielle de Mulhouse couronna le travail de M. Château sur une méthode toute nouvelle d'analyse des huiles. Par ce procédé, l'auteur en employant successivement : 1° le *bisulfure de calcium* ; 2° le *chlorure de zinc* ; 3° le *bichlorure d'étain fumant* ; 4° l'*acide sulfurique* ; 5° l'*acide phosphorique sirupeux* ; 6° le *pernitrate de mercure* ; 7° la *potasse* arrive à constituer un tableau synoptique qu'on peut trouver dans le *Dictionnaire des falsifications* de MM. Chevalier et Baudrimont, avec la méthode à suivre pour l'usage de ce tableau qui est aussi complet que possible au point de vue où nous nous plaçons. Cet ouvrage se trouvant entre les mains de tous les praticiens, il serait superflu de rapporter ici ce qui est relatif au procédé Château.

Nous ajouterons seulement quelques observations. Il est nécessaire de commencer l'analyse par le bisulfure de calcium afin d'établir nettement deux grands groupes ; les autres réactifs peuvent être employés indifféremment, mais il est toujours préférable de commencer par les réactifs qui ne donnent qu'une réaction, de continuer par ceux qui en donnent plusieurs, et de finir par ceux qui en donnent le plus grand nombre.

M. Renard, utilisant le procédé en question, imagina pour la recherche de l'huile de résine, qui n'est pas mentionnée par M. Château, de se servir du *chlorure stannique anhydre*. On ajoute une goutte de ce chlorure à 10 ou 12 gouttes d'huile de résine, et agitant le mélange on produit une magnifique coloration pourpre.

L'essai est excellent et utile, mais on n'a pas toujours du chlorure stannique anhydre à sa disposition et sa préparation est longue. On peut le remplacer par le *bromure stannique*, préparé en agitant dans un séparateur, du brome avec SO^4H^2 concentré pour enlever l'eau et laissant tomber le brome goutte à goutte sur de la grenaille d'étain contenue dans un flacon bien refroidi. L'un ou l'autre de ces deux réactifs donne de bons résultats.

Le procédé de M. Château permettra de résoudre les questions d'analyse qualitative qui pourraient se présenter ; on arrive néanmoins à des cas douteux, surtout quand il y a mélange de plusieurs huiles ; on devra avoir recours quelquefois à des réactions particulières, quand, éliminant le plus grand nombre, on arrivera à n'avoir plus qu'un cercle de deux à trois sortes à considérer. Jusqu'en 1861, c'est ce travail qui est évidemment le meilleur.

En 1871, M. G.-P. Clarke examina l'action de l'acide sulfurique sur les huiles en se servant d'un verre grossissant ; il a pu faire connaître par ce moyen les plus petits détails des diverses réactions avec les différentes huiles. Il laisse tomber une goutte d'acide dans 25 gouttes d'huile, il considère la croûte qui se trouve à la surface, puis la manière dont se forment les stries, la couleur de ces stries et des pinceaux perceptibles à la loupe, qu'elles envoient dans toutes les directions, etc.

M. Velz Isidore prend une solution de perchlorure d'antimoine de $D = 1.345$, il agite 2 à 3 centimètres cubes d'huile avec quelques gouttes de réactif dans un tube d'essai ; le résultat se traduit par une élévation de température, un épaississement, une coloration. On note une température approximative, on compare l'épaississement et on détermine la coloration.

M. Prunier propose :

2 gr. 50 d'acide azotique, 2 grammes de mercure et 54 grammes d'huile.

On agite, après disparition du mercure, pendant deux heures. Ce réactif est analogue par sa composition à ceux de Poutet, Boudet, Barbot, Massie, qui agissent par l'acide hypoazotique et par l'acide nitreux, il donne des colorations déjà signalées et des solidifications signalées aussi.

En résumé, ces trois procédés sont d'une importance, on le voit, tout à fait secondaire, et ne nous donnent pas d'éléments certains pour l'analyse.

Les procédés de MM. Sacc (1869) et Glœssner (1873), se résument en des tableaux dans lesquels ils arrivent à déterminer une dizaine d'huiles usitées, au moyen de réactifs chimiques ou de propriétés physiques connues :

M. Sacc utilise :

1° Couleur ;

2° Odeur après action de SO^4H^2, qu'il indique fade ou âcre ;

3° Acide azotique à froid. Volumes égaux d'huile et d'acide qui, employé en plus grande quantité que dans le procédé *Diésel*, donne les mêmes réactions ;

4° L'SO^4H^2 à 66° ou D = 1.84 ;

5° L'acide acétique D = 1.0562, action de peu de valeur, d'après les expériences faites sur le procédé *Valenta* ;

6° La soude caustique, solution de D = 1.34, dont nous trouvons les réactions dans le procédé *Calvert*;

7° L'alcool employé sans détermination exacte du pouvoir dissolvant.

8° L'ammoniaque dont nous avons vu les douteux résultats avec le procédé Fauré.

9° L'azotate d'argent qui vient ici comme réactif particulier à certaines huiles et dont il sera fait mention plus tard.

10° La noix de galle au 1/10 réactif nouveau qui émulsionne les huiles de colza, coton, sésame, solidifie l'huile de lin (masse jaune trouble), l'huile d'œillette et l'huile d'arachide, cette dernière avec teinte jaune.

11° Le trichlorure d'or (voir procédé *Hirschonn*).

M. Glœssner emploie :

1° La coloration produite à la surface de séparation de deux couches d'acide azotique et d'huile placées dans un tube d'essai ;

2° Le procédé *Heydenreich* avec 20 gouttes d'acide et 15 gouttes d'huile ;

3° La réaction de l'élaïdine, d'après Poutet ;

4° L'action de l'alcool, avec la notation du pouvoir dissolvant pour 5 huiles seulement ;

5° L'ébullition avec eau et litharge, de façon à former un emplâtre qui est solide ou visqueux, durcissant par abaissement de température ;

6° La densité ;

7° Le point de fusion.

L'un et l'autre de ces tableaux ont une certaine valeur pour l'analyse qualitative, mais sont incomplets; on y voit figurer des réactifs tels que l'ammoniaque, l'acide acétique, des propriétés physiques peu déterminées ou douteuses, auxquels réactifs et propriétés nous avons trouvé peu d'avantages ; d'autres sont particuliers à certaines huiles et nous les étudierons au chapitre *Monographie*.

Réactif Hauchecorne, 1870. — Ce réactif se compose de trois parties d'acide nitrique pur à 40° B., étendu de 1 partie d'eau distillée.

On emploie trois volumes d'huile qu'on verse dans un tube d'essai et un volume du liquide ; fermant avec le pouce, on agite vivement, puis on chauffe à l'ébullition. Ce réactif très bon comme on va le voir pour séparer les huiles à caractériser en deux groupes, ou pour retrouver une petite quantité d'huile de coton dans de l'huile d'olive, de noisette ou d'amande douce ou une quantité de 10 à 20 pour 100 d'autres fraudes dans ces huiles.

HUILES RESTANT INCOLORES OU TRÈS PEU COLORÉES.	LES HUILES PRENNENT UNE COULEUR VERMILLON PLUS OU MOINS VIF.	
Huile de noisette.	Huile de coton, rouge vif, brunit très rapidement.	Huile de cameline, vermillon.
— olive.	— faîne, rougit à froid.	— abricot, id.
— amande douce.	— navette, vermillon.	— colza, id.
— arachide.	— lin, id.	— moutarde, id.
— œillette.	— noix, id.	— chènevis, id.
Cette dernière tient lieu de passage à la série suivante.	— ricin, id.	— sésame. id.

Procédé Massie, 1870. — Le travail de M. Massie est très étendu et basé principalement sur des réactions de coloration. Il n'est pas possible de reprendre et de rapporter ici les quantités d'expériences qu'a dû faire l'auteur du procédé pour établir les colorations que prennent les mélanges d'huiles commerciales fraudées à 5, 10, 15, 20, 25 pour 100.

Les tableaux donnés par lui se trouvent entre les mains de tous les praticiens, et un tableau général avec densités, points de congélation, se trouve consigné dans l'ouvrage de MM. Chevalier et Baudrimont (*Dictionnaire des falsifications des denrées alimentaires*, 6e édit., pages 636 et 637).

Pour reconnaître la valeur de ce procédé, le plus sûr et le plus complet de ce genre que nous ayons aujourd'hui, je me suis borné à appliquer aux huiles dont il est question les deux réactifs suivants et à consigner les résultats dans un tableau synoptique; ces résultats sont en complet rapport avec ceux indiqués par M. Massie. Il n'en est pas moins vrai que ce tableau, dans une recherche qualitative, ne doit pas être considéré seul; pour être certain d'un résultat, il faut recourir à d'autres données.

L'analyse quantitative ne trouve pas ici, plus qu'ailleurs, un *critérium* basé sur des colorations rapprochées.

Premier réactif. — Acide azotique à 40° à 42° Baumé, 5 grammes;
— Huile à essayer, 10 grammes.

Agiter avec une baguette de verre pendant 2 minutes. Après repos pour séparer l'huile de l'acide. Noter la coloration de l'huile et celle de l'acide.

Deuxième réactif. — Acide azotique, 10 centimètres cubes.
— Huile, 10 centimètres cubes.

Agitation de 2 minutes, puis addition de 1 gramme de mercure, agiter après la dissolution du mercure et laisser reposer, noter les colorations.

MASSIE.

1re OPÉRATION.			2e OPÉRATION.	HUILES.
L'huile surnageant la couche d'acide azotique n'est pas colorée. L'acide n'est pas coloré			Couleur blanche	Amande douce. Amande amère. Noisette.
L'huile surnageant la couche d'acide azotique est colorée.	Blanc jaunâtre ou verdâtre foncé. La coloration est plus sensible avec les huiles de 3e extraction. Acide quelquefois très légèrement jaunâtre sale		2e op. Vert clair plus ou moins mélangé de jaune paille	Olive
	Abricot clair légèrement rougeâtre. Pas de coloration de l'acide		2e op. Rouge abricot	Arachide.
			Rouge vif	Pavot.
	Jaune.	Acide non coloré	2e op. Jaune clair	Ricin.
	Jaune orange.	Acide vert, puis safran	Rouge	Sésame.
	Rouge cerise ou rouge orangé. Pas de coloration de l'acide.	Rouge cerise	2e op. Rouge groseille	Abricot.
		Rouge cerise	Jaune légèrement orangé	Noix.
		Rouge cerise	Jaune rougeâtre	Cameline.
		Rouge cerise	Rouge	Faîne.
		Rouge cerise	Rouge orangé	Lin.
		Rouge orangé. Rouge orangé brun	Jaune rougeâtre	Navette. Colza.
	Jaune marron plus ou moins foncé.	Pas de coloration de l'acide	Jaune rougeâtre	Moutarde.
		Pas de coloration ou coloration brune suivant qu'elle est plus ou moins épurée	Rouge orangé	Coton.
	Brun rougeâtre. Brun verdâtre.	Coloration rose de l'acide ou verte suivant que l'huile est moins nouvelle ou vieille	Brun rougeâtre	Chènevis.

PROCÉDÉ RENARD POUR LA RECHERCHE DE L'HUILE D'ARACHIDE DANS L'HUILE D'OLIVE, PRÉSENTÉ A L'ACADÉMIE DES SCIENCES LE 4 DÉCEMBRE 1871.

Exposé du procédé et résultats.

On saponifie 10 grammes de l'huile à essayer, on décompose le savon obtenu par de l'acide chlorhydrique, et on dissout dans 50 centimètres cubes d'alcool à 90° les acides gras provenant de cette décomposition. On les précipite de leur dissolution par l'acétate de plomb, on laisse refroidir, on filtre et on épuise le résidu par de l'éther à 66 degrés, qui dissout tout l'oléate de plomb. Il ne reste plus alors dans le résidu qu'un mélange de margarate, de palmitate et d'arachidate de plomb. On le décompose à chaud par de l'acide chlorhydrique étendu, on sépare par décantation les acides gras fondus de la liqueur acide bouillante renfermant du chlorure de plomb en dissolution. On laisse refroidir et on dissout le gâteau d'acides gras ainsi obtenu, dans 50 centimètres cubes d'alcool pur à 90°. Une goutte d'acide chlorhydrique fait disparaître le léger trouble qui subsiste dans la liqueur ; on abandonne celle-ci au refroidissement. Si l'huile d'olive soumise à l'analyse contient de l'huile d'arachide, on voit bientôt se former d'abondants cristaux d'acide arachidique dont on n'a plus qu'à déterminer le poids. A cet effet, on filtre la liqueur, on lave le précipité avec 10 ou 20 centimètres cubes d'alcool à 90°, de manière à enlever la presque totalité des acides margarique et palmitique, et l'on achève le lavage avec de l'alcool à 70° dans lequel l'acide arachidique est complètement insoluble. Le lavage terminé, on verse sur le filtre de l'alcool absolu bouillant, on reçoit le liquide filtré dans une capsule tarée, on fait évaporer à sec et on en détermine le poids. On n'a plus alors pour avoir l'acide arachidique total, qu'à ajouter au poids trouvé la proportion d'acide retenu en dissolution par les 60 ou 70 centimètres cubes d'alcool à 90° employés, ce qui est facile à déterminer, sachant que :

100 parties d'alcool à 90° centésimaux à + 20° dissolvent 0,045 d'acide arachidique.
100 id. id. à + 15° id. 0,022 id.

Pour s'assurer maintenant que l'acide obtenu est bien de l'acide arachidique provenant d'un mélange d'huile d'olive et d'arachide, on trouve pour point de fusion 70 ou 71 degrés, nombres un peu plus faibles que ceux de l'acide arachidique pur, 75 degrés (Goëssman, 75 degrés), parce que le corps sur lequel on opère n'est pas dans un état de pureté absolue.

Il n'y a donc plus alors qu'à déterminer, par le calcul, la proportion d'huile d'arachide correspondante à l'acide arachidique.

Or voici les proportions d'acide arachidique que M. Renard a trouvés en moyenne, dans les différentes huiles d'arachides du commerce :

HUILES D'ARACHIDES PROVENANT D'ARACHIDES DÉCORTIQUÉES.		HUILES D'ARACHIDES PROVENANT D'ARACHIDES PRESSÉES avec leur coque.
Pression à froid. Huile à manger. 4.51 pour 100. Soit 1/22 du poids de l'huile.	Pression à 45 ou 50 degrés. Huile à fabrique. 4.98 pour 100. Soit 1/20 du poids de l'huile.	Pression à 45 ou 50 degrés. Huile à fabrique. 4.91 pour 100. Soit 1/20 du poids de l'huile.

En multipliant donc, par l'un ou l'autre de ces coefficients 20 ou 22, suivant l'huile sur laquelle, on opère, le poids trouvé d'acide arachidique, on aura la proportion correspondante d'huile d'arachide.

Voici un exemple pouvant indiquer la précision avec laquelle on peut arriver à doser ainsi l'huile d'arachide dans un mélange avec l'huile d'olive :

On a pris 10 grammes d'huile contenant pour 100 { 11.0 d'huile d'arachide de 1re qualité. / 89.0 d'huile d'olive surfine.

Poids des acides gras solides obtenus après la décomposition des sels de plomb par l'acide chlorhydrique = 0 gr. 9.

On les dissout dans.	50 centimètres cubes d'alcool à 90°.
On refroidit à + 20 ; on filtre et lave avec.	10 id.
Alcool total employé.	60 centimètres cubes.

Poids de l'acide arachidique trouvé.	0g026
A ajouter pour solubilité dans 60 centimètres cubes d'alcool à 90° à + 20°.	0.027
Acide arachidique total.	0g053

0.053 × 22 = 1.166 d'huile d'arachide pour 100 grammes.

Soit.	11.66 pour 100
On a employé.	11.00 —
Erreur en plus.	0.66 pour 100

Quant à la sensibilité de ce procédé, on peut arriver facilement à reconnaître et même à doser l'huile d'arachide dans un mélange n'en renfermant que 4 pour 100 ; avec des quantités plus faibles, la quantité d'acide arachidique correspondante restant dans ce cas en dissolution, on ne peut arriver directement à en reconnaître la présence.

Procédé Souchères pour la recherche de l'huile d'arachide dans de l'huile d'olive. — Traiter l'huile par une dissolution alcoolique de potasse caustique. Le savon est séparé le mieux possible. On chauffe pour volatiliser l'alcool, puis on le reprend par la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour saturer la potasse. Le corps gras surnageant qui n'est autre chose que l'acide arachidique, est recueilli et dissous dans l'alcool bouillant; cette dissolution refroidie laisse précipiter l'acide arachidique facilement reconnaissable sous la forme d'un dépôt blanc, nacré qu'il affecte. Ce procédé indiqué en 1881 a moins de valeur que le précédent dont il est un abrégé ; il ne peut servir qu'à l'analyse qualitative.

Procédé Livache, 1883. — M. Livache présente à l'Académie des sciences, le 22 janvier 1883, un mémoire : *De l'action de certains métaux sur les huiles*, dans lequel il démontre que les métaux exercent une influence notable sur l'oxydation des huiles. A la lame de plomb qui avait servi à M. Chevreul pour étudier cette action, il substitue du plomb précipité et étudie principalement l'action du plomb, du cuivre et de l'étain.

Le plomb est précipité d'une solution saline au moyen d'une lame de zinc ; le précipité est lavé à l'eau, à l'alcool, à l'éther, puis desséché dans le vide. Ainsi préparé le plomb est humecté d'huile de lin, et exposé à l'air, on constate dans un temps très court une augmentation de poids qui est d'autant plus grande que l'huile est plus siccative. Des expériences contradictoires ont été faites en prenant d'une part de l'huile de lin étendue sur une lame de verre et d'autre part, de la même huile étendue sur du plomb divisé. Au bout de quelques jours, l'huile étendue sur le plomb avait atteint son maximum d'absorption, tandis que la même huile répandue sur une lame de verre l'atteignait seulement au bout de plusieurs mois. Ces résultats, dit M. Livache, ne peuvent pas être attribués à une simple division de la matière, qui permettrait une circulation d'air plus active, car la même expérience, faite avec diverses substances en poudre fine, ne permet de constater aucune augmentation de poids semblable ; les choses se passent alors comme dans le cas d'une huile exposée simplement à l'air en couche mince. Pour démontrer que c'est à l'action directe du métal, et non pas à l'action de l'air qu'est due la transformation qui permet ensuite à l'huile d'augmenter de poids et de changer d'état physique en s'oxydant, M. Livache fit l'expérience suivante : De l'huile de lin est mise en présence de plomb précipité, le tout renfermé dans un vase où l'on peut main-

tenir le vide. On agite de temps en temps, l'huile prend bientôt une teinte légèrement rougeâtre; étendue ensuite sur une lame de verre au contact de l'air, elle atteint rapidement son maximum d'absorption. D'autre part, cette huile qui a subi dans le vide le contact du plomb, est répandue sur du plomb précipité ; en même temps une huile n'ayant pas encore subi de traitement est aussi répandue sur du plomb précipité. On a constaté dans ces circonstances une augmentation de poids identique, et, par suite, une égale capacité d'absorption de l'oxygène. Cette capacité, dit M. Livache, est proportionnelle à l'augmentation de poids des acides gras pris isolément. Ces faits expliquent la possibilité d'obtenir, par simple digestion avec de la litharge, des huiles séchant rapidement à l'air. L'industrie possède donc le moyen de remplacer avantageusement la cuisson des huiles par un simple battage avec du plomb précipité. Les résultats des expériences faites avec d'autres métaux, cuivre et étain, sont peu intéressants; ces métaux augmentent très peu la siccativité des huiles.

M. Livache, à la suite de ces expériences, a proposé de constituer ces résultats en procédé analytique qui aurait son utilité pour distinguer une huile siccative d'une huile non siccative, et déterminer le degré de siccativité d'une huile.

Procédé Audoynaud, présenté à l'Académie des sciences en 1885. — Mode opératoire : On prend un tube d'essai divisé en centimètres cubes. On mesure 2 centimètres cubes d'huile, on ajoute 0 gr. 1 de bichromate de potasse en poudre et l'on agite quelques instants le tube sans le fermer. On verse un volume d'acide azoto-sulfurique de façon à former 4 centimètres cubes, on agite de nouveau : la liqueur devient rouge brun ; après un repos de une à deux minutes, on ajoute de l'éther ordinaire de façon à compléter le volume à 5 centimètres cubes, une dernière agitation mélange le tout. La liqueur verdâtre tend alors, par le repos, à se diviser en deux couches. Mais une vive effervescence se manifeste ; d'abondantes vapeurs rutilantes se dégagent, et l'huile vient surnager à la surface du liquide, avec une couleur particulière.

Avec l'huile d'olives pure, la couleur est verte ; quand l'huile d'olive contient de 5 à 10 pour 100 d'une de ses falsifications, cette couleur est plus ou moins vert jaunâtre. On apprécie mieux ces colorations en ajoutant de l'eau jusqu'à la deuxième division du tube, l'huile surnage avec sa couleur.

Ce procédé ne nous donne qu'un moyen de reconnaître si l'huile d'olive est falsifiée, mais ne peut indiquer la nature de la falsification pas plus que la quantité d'huile ajoutée.

Procédé de M. V. Labiche, membre correspondant de la Société des pharmaciens de la Seine. — Dans une communication faite au *Journal de Pharmacie et de Chimie* à la date du 1er novembre 1887, M. Labiche essaye sur un mélange d'huile de coton, l'action simultanée de la potasse et du sous-acétate de plomb. Ces deux corps en présence dans la matière grasse, réagissent l'un sur l'autre et donnent de l'oxyde de plomb naissant. En présence de l'huile de coton, l'oxyde de plomb naissant donne une coloration rouge orangé. Le mélange reste blanc avec l'huile d'olive.

Changeant alors son réactif, M. Labiche emploie l'*acétate neutre* et l'*ammoniaque* et donne les conclusions suivantes :

En mélangeant à peu près parties égales d'huile et de solution d'acétate de plomb, ajoutant de l'ammoniaque, après forte agitation, l'oxyde de plomb prend naissance. On voit alors peu à peu se produire la couleur rouge, puis après repos la superficie est rouge orange et liquide, la partie inférieure est colorée et granuleuse avec l'huile de coton et ses mélanges, tandis qu'avec de l'huile d'olive pure, tout le mélange est blanc de lait et lisse, ne se colorant pas à la longue. En moins de trois minutes, on reconnaît dans cette huile un mélange de 1/5 d'huile de coton.

M. Labiche ajoute : Les huiles d'amande douce, de ricin, de colza, d'œillette ne donnent aucune coloration par ce réactif.

Voici d'autre part les résultats des expériences que j'ai faites avec le procédé de M. Labiche, sur toutes les huiles indiquées.

L'huile de coton donne dans l'espace de 5 minutes une coloration orangée qui va s'accentuant.

L'huile d'olive additionnée de 1/10 d'huile de coton donne une masse vermillonnée au bout de 10 minutes à un quart d'heure.

Les huiles de sésame, d'abricot, d'amande douce, donnent la couleur orangée de l'huile de coton dans un espace de temps variable de 1/2 heure à 1 heure.

L'huile de moutarde donne une couleur brun chocolat dans un espace de temps de 1/2 heure à 1 heure.

Toutes les autres huiles présentent un aspect blanc laiteux. Au delà d'une heure, ces émulsions blanches peuvent se teinter légèrement avec des huiles pures.

Voilà donc les résultats de M. Labiche infirmés dans le cas où l'on a affaire à de l'huile de sésame ou d'abricot pures en fraudant l'huile d'olive.

L'huile d'amande douce est celle qui donne la coloration orangée la plus faible, coloration qu'on peut comparer à celle produite par un mélange de 90 poids d'huile d'olive et 10 poids d'huile de coton. Il est vrai que la fraude de 1 d'huile d'olive par huile d'amande douce n'est pas admissible, mais cela démontre que la fraude d'une huile d'amande douce par les huiles de coton, d'abricot ou de sésame, ne peut être retrouvée par ce procédé. Lorsqu'il s'agit d'une huile d'olive, la présence de 1/10 d'huile de coton donnera une coloration très nette au bout de 10 minutes, tandis que la même quantité d'huile d'abricot ou de sésame donnera une coloration moins prononcée au bout de 20 minutes.

Le degré de sensibilité varie entre 5 et 10 pour 100 avec les huiles d'abricot et de sésame, tandis qu'il descend à 3 et 4 pour 100 avec l'huile de coton.

L'homogénéité de la masse ne doit pas entrer en ligne de compte ; la distinction doit être faite sur la présence ou l'absence de couleur orangée, qui indiquera sûrement la fraude par les huiles de coton, sésame, abricot, amande douce ; dans le cas de l'apparition d'une couleur brunâtre de chocolat clair, on conclura à la présence d'huile de moutarde.

Procédés de MM. Bechi, Ferdinand Jean, et Ernest Milliau.— En 1884, le professeur Bechi, de Florence, publie un procédé de recherche de l'huile de coton dans les huiles d'olive, basé sur la propriété que possède l'huile de coton de réduire le nitrate d'argent. L'auteur opère directement sur l'huile à la température de 84° centigrades.

En février 1888, M. Ferdinand Jean, chimiste à Paris, publie de nouveau et avec quelques détails le procédé du professeur Bechi.

Le 20 février 1888, M. Debray présente à l'Académie des sciences une note de M. Ernest Milliau, fabricant de savon à Marseille, sur la recherche de la falsification de l'huile d'olive par l'huile de coton au moyen de la réduction du nitrate d'argent par les acides gras libres de l'huile de coton.

Voici l'exposé de la méthode :

Le *mode opératoire* est des plus simples. Dans une capsule en porcelaine d'une contenance de 1000 centimètres environ, nous chauffons 15 centimètres cubes de l'huile à examiner, jusqu'à 118° centigrades environ, puis tout en continuant à chauffer, nous versons lentement sur l'huile un mélange de 15 centimètres cubes d'une solution de soude caustique dans l'eau distillée, à 40° Baumé, et de 15 centimètres cubes d'alcool à 92°.

Dès que la masse en ébullition est devenue homogène, indice de la saponification complète, nous ajoutons goutte à goutte, de façon à ne pas refroidir la pâte et à ne pas former de grumeaux, 500 centimètres cubes environ d'eau distillée.

Après une ébullition de quelques instants, nous séparons les acides gras au moyen d'une solution au dixième d'acide sulfurique pur.

Dès que la séparation est complète et que l'acide sulfurique est en léger excès, nous recueillons, à l'aide d'une cuiller d'argent, 5 centimètres cubes d'acides gras hydratés, que nous versons directement dans un tube à essai, de 3 centimètres environ de diamètre

sur 12 centimètres de longueur. Nous ajoutons alors 20 centimètres cubes d'alcool bon goût à 92° et nous chauffons légèrement au bain-marie pour dissoudre les acides gras.

La dissolution effectuée, il suffit de verser 2 centimètres cubes d'une liqueur d'azotate d'argent pur (30 grammes pour 100 centimètres cubes d'eau distillée), de placer le tube dans le bain-marie et de chauffer jusqu'au moment où le tiers de la masse environ s'est évaporé.

On retire le tube du bain-marie et l'opération est terminée.

Quelle que soit la provenance de l'huile d'olive, ses acides gras restent inaltérés si l'huile est pure; si elle contient, au contraire, de l'huile de coton, on observe, quelle que soit la proportion, une réduction, et l'argent à l'état métallique mis en liberté colore en noir les acides gras du mélange, qui montent à la surface à l'état pâteux.

Cette réaction chimique, analogue à celle des aldéhydes et d'une sensibilité très grande, permet donc de reconnaître, d'une façon exacte, un mélange d'huile d'olive et d'huile de coton, même dans la très faible proportion de 1 pour 100.

Elle écarte également toute cause d'erreur, puisqu'elle s'opère non pas sur l'huile elle-même, qui contient toujours des matières étrangères pouvant participer à la réduction, mais bien sur les acides gras exempts de toute impureté.

J'ajouterai à cela, chose évidente d'ailleurs, qu'il est absolument nécessaire de s'assurer de l'absence d'aldéhyde dans l'alcool employé; aujourd'hui, les alcools commerciaux en renferment très souvent. De plus, j'ai répété les expériences de M. Milliau avec les acides gras d'huiles pures et avec des mélanges d'acides gras d'huile d'olive et d'huile de coton; les résultats affirment ceux de l'auteur.

Parmi les acides gras des autres huiles, seuls ceux des huiles de sésame et d'abricot donnent de faibles réductions.

Ainsi, par comparaison, les acides gras d'un mélange de:

Huile d'olive	60
Huile d'abricot	40

réduisent à peu près comme les acides gras d'un mélange de :

Huile d'olive	95
Huile de coton	5

Il en serait de même de l'huile de sésame. Je ne considère donc pas les résultats de M. Milliau comme absolus et exclusifs à l'huile de coton, mais ils sont néanmoins d'une très grande valeur.

Procédé de M. R. Brullé. — Académie des sciences, avril 1888. — On prend un tube d'essai, on y met environ 0 gr. 10 d'albumine d'œuf desséchée en poudre; on ajoute 2 centimètres cubes d'acide nitrique et 10 centimètres cubes environ d'huile à essayer. On chauffe doucement avec une lampe à alcool. Lorsque l'acide commence à bouillir, on incline un peu le tube sur la flamme de la lampe, de façon que l'ébullition mélange l'huile et l'albumine; si l'on a affaire à une huile d'olive pure, la teinte du mélange est jaune légèrement verdâtre; si l'huile d'olive est mélangée, les teintes sont variables comme il suit d'après les expériences faites sur les huiles données :

Huile de coton	Brun noir.
Huile d'œillette	Orangé faible.
Huile de faîne	Vermillon vif.
Huiles de lin, ricin, moutarde, cameline, noix.	Couleur ambrée foncée plus ou moins vive.
Huiles d'olive, noisette, abricot, amande douce, colza, navette, arachide, chènevis	Couleur ambrée plus ou moins forte, ou se rapprochant de la couleur primitive.
Huile de sésame	Ambré fort.

De ces résultats, je conclus que l'huile d'olive sera supposée pure quand sa couleur sera celle indiquée par M. Brullé; il en sera de même pour les huiles de noisette et d'amande douce. Si la couleur ambrée est prononcée, on supposera les huiles d'abricot,

sésame, colza, navette, arachide, œillette. Si la couleur est plus ou moins orangée, on supposera les huiles de lin, moutarde, faîne, ricin, cameline et noix. Si la couleur est très foncée, on assurera la présence de l'huile de coton.

Ce procédé ne permet donc que la recherche de la fraude, sans pouvoir l'indiquer sûrement, si ce n'est pour l'huile de coton.

Méthode de Hübl.—Détermination de la quantité d'iode que les huiles peuvent absorber. — Toutes les huiles sont formées par des proportions diverses de glycérides d'acides gras appartenant à des séries différentes. Ces acides gras, tant à l'état libre que combinés avec la glycérine, sont capables de fixer deux ou quatre atomes de chlore, de brome ou d'iode, et, bien qu'ils se comportent différemment avec l'iode en particulier, la quantité de cet élément absorbée par une huile donnée est constante.

C'est sur ces faits que repose le principe de la méthode de Hübl. En traitant une huile quelconque par un excès d'iode et en dosant l'excès d'iode quelque temps après au moyen d'une solution normale d'hyposulfite de soude, on obtient la quantité d'iode absorbée par l'huile.

A la température ordinaire, l'iode n'a pas grande action sur les graisses; à des températures plus élevées, son action n'est pas toujours uniforme, les réactions ne sont pas nettes. Par contre, l'iode en solution alcoolique, en présence du bichlorure de mercure, agit déjà à la température ordinaire sur les acides non saturés et leurs glycérides, sans toucher aux acides de la série acétique; il forme des composés chloro-iodés.

Pour l'application de la méthode de Hübl, on se servira donc d'une solution alcoolique d'iode et de bichlorure de mercure, titrée au moyen d'une solution normale d'hyposulfite de soude.

L'huile sera mise en dissolution dans du chloroforme pur. On préparera également une solution d'iodure de potassium et une solution d'amidon.

1° *Solution d'iode.*

Iode bisublimé	25 grammes.
Alcool à 95°	500 centimètres cubes.

2° *Solution de bichlorure de mercure.*

Bichlorure de mercure	30 grammes.
Alcool à 95°	500 centimètres cubes.

3° *Solution d'hyposulfite de soude.*

Solution normale à 24 gr. 8 d'hyposulfite de soude, titrée d'avance d'après les moyens connus.

4° *Solution d'iodure de potassium.*

Iodure de potassium	1
Eau distillée	10

5° *Solution d'amidon.*

Amidon	2
Eau distillée	100

Portez à l'ébullition.

Modus operandi. — On pèse, dans un vase léger, 0 gr. 50 d'huile à essayer.—L'auteur recommande d'employer 0 gr. 30 pour les huiles siccatives et 0 gr. 40 ou 0 gr. 50 pour les huiles non siccatives. — Cette pesée doit être faite exactement pour éviter des erreurs; j'ai pesé chaque fois 5 grammes d'huile, que j'ai dissous dans du chloroforme,

de façon à obtenir un volume de 100 centimètres cubes. En prélevant 10 centimètres cubes de cette solution au moyen d'une burette graduée, j'obtiens 0 gr. 50 d'huile sur lesquels je vais opérer.

Je fais de même pour les huiles siccatives avec 3 grammes d'huile seulement.

Ces 0 gr. 50 d'huile ainsi dilués et placés dans un vase d'Erlenmayer ou autre, muni d'un bon bouchon de liège, et additionnés de 20 centimètres cubes de solution d'iode, de 20 centimètres cubes de solution de bichlorure. Le tout est abandonné au repos pendant 2 à trois heures.

En même temps, on place dans un vase semblable 10 centimètres cubes de chloroforme, 20 centimètres cubes de solution d'iode et 20 centimètres cubes de solution de bichlorure de mercure. On abandonne le tout au repos pendant 2 à 3 heures. Cette opération a pour but de mettre pendant le même temps le chloroforme pur ou non en présence de l'iode. Après quoi on pourra prendre le titre et on sera sûr d'éviter la cause d'erreur due à l'absorption d'iode par un chloroforme plus ou moins pur.

Après 2 à 3 heures de repos, on titre la solution d'iode au moyen de la solution d'hyposulfite de soude. Puis on prend le vase qui contient l'huile au contact de l'iode, on ajoute 15 à 20 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium, puis 100 centimètres cubes. C'est alors qu'on titre l'iode non absorbé de ce mélange au moyen de la solution d'hyposulfite de soude. En ajoutant cette solution jusqu'à décoloration complète, indiquée par disparition de la décoloration, on a l'iodure d'amidon employé ici comme réactif indicateur. La différence entre le titre de la solution iodique et le titre de la solution ayant subi l'absorption due à l'huile donnera un nombre qui, tous calculs faits et rapporté à 100 grammes d'huile, sera ce que Hübl et les expérimentateurs qui ont repris sa méthode ont appelé le *nombre d'iode* ou *indice d'iode.*

Précautions à prendre :

1° Opérer autant que possible à la même température ou amener la solution d'iode, au moment de l'opération, à 15°;

2° Ajouter un excès d'iode suffisant pour que le mélange soit encoro fortement coloré en brun au bout de deux heures. Il faut, d'après les expériences de Benedikt, qu'il y ait au moins 30 pour 100 d'iode en excès; cela a surtout de l'importance lorsqu'on opère avec des huiles siccatives, l'huile de lin en particulier. On soupçonne cette huile de fixer 6 atomes d'iode. Ne pas craindre d'ajouter un excès de solution hydrargyrique, qui n'est pas nuisible au résultat;

3° Ajouter la solution d'iodure de potassium en suffisante quantité pour maintenir l'iode non combiné en solution, et avant d'ajouter l'eau.

En opérant de cette manière et avec précaution, on obtiendra toujours des chiffres constants avec une même huile. La méthode est encore plus sensible si l'on opère avec des acides gras libres et séparés.

On a calculé le *nombre d'iode* pour quelques acides gras; les voici rapportés d'après M. Merckling, pharmacien à Hatten (1) :

Acide hypogéique............	$C^{16}H^{30}O^2$	100.00
— oléique................	$C^{18}H^{32}O^2$	de 89.8 à 90.5
— ermique..............	$C^{22}H^{42}O^2$	75.15
— ricinoléique...........	$C^{18}H^{34}O^3$	85.24
— linoléique.............	$C^{16}H^{28}O^2$	201.59

Plusieurs chimistes et praticiens ayant mis, après Hübl, cette méthode à l'essai pour des huiles diverses, j'ai réuni les résultats dans un seul tableau, ajoutant à la suite les nombres que j'ai trouvés en opérant sur les huiles dont il est question.

(1) *Journal de Pharmacie de Lorraine,* février 1888.

HUBL.

CARACTÈRES DES HUILES.	NOMS DES HUILES.	NOMBRE D'IODE. Hübl.	Moore R.	Merkling.	Morawski et Demski.	Hasura.	Girard.
Siccatives....	Huile de lin.........	158.0	155.2	156.0	155.2 à 155.9	»	156.23
	— chènevis....	143.0	»	»	122.2 à 125.2	»	127.10
	— noix.......	143.0	»	»	»	145.7	144.51
	— œillette.....	136.0	134.0	130.5	»	»	130.92
Huiles indéterminées.....	Huile de sésame.....	106.0	102.7	102.0	»	»	105.14
	— coton.......	106.0	108.7	»	110.9 à 111.4	»	108.74
	— arachide....	103.0	87.4	98.3	95.5 à 96.9	»	98.22
	— colza........	100.0	»	99.3	96.3 à 99.02	»	99.91
Non siccatives.	Huile d'abricot.....	100.0	»	»	»	»	99.77
	— amande douce	78.4	98.4	98.4	»	»	98.85
	— moutarde....	»	96.0	»	»	»	96.00
	— ricin.......	84.4	»	82.5	86.6 à 88.3	»	84.79
	— olive.......	82.8	83.0	79.7 à 82.5	86.1	»	82.50
	— navette.....	»	103.6	»	»	»	102.90
	— faîne.......	»	»	»	»	»	104.39
	— noisette.....	»	»	»	»	»	87.88
	— cameline....	»	»	»	»	»	132.58

A l'inspection de ce tableau, on voit qu'il est très possible, dans l'analyse qualitative, d'assurer qu'il y a fraude; mais ici, comme ailleurs, lorsqu'il s'agit de résultats analytiques donnés par des chiffres, on doit avoir recours aux réactifs colorants pour déterminer la nature de la fraude; c'est alors que l'analyse quantitative, les composants du mélange étant connus, peut avoir un critérium d'une certaine valeur dans l'emploi de la méthode de Hübl, qui serait recommandée à très juste titre si elle s'appliquait à des corps dont la composition est variable, comme nous savons, avec le sol, le climat, l'âge, avec les procédés industriels de préparation, etc.

L'huile d'olive prise à part subit malheureusement d'une façon trop évidente ces conditions diverses, et je ne suis pas de l'avis de M. Diétrich, qui prétend que, pour cette huile, cette méthode représente un critérium comme nous n'en possédons pas de meilleur aujourd'hui. Le même critique doute du résultat de la méthode appliquée à l'huile de lin.

Absorption du brome. — Détermination de la quantité de brome que les huiles peuvent absorber. — En 1857, M. Cailletet s'occupe de la question et se sert pour ses essais d'une solution alcoolique de brome, d'une solution de potasse et d'une solution alcoolique d'essence de térébenthine.

Plus tard, MM. Allen, Mills, en collaboration avec Snodgran et Akitt, se sont occupés du même sujet.

Mills dissout 0.10 d'huile dans 50 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone et ajoute une solution titrée de brome dans le tétrachlorure de carbone.

Au bout d'un quart d'heure, il titre avec une solution de naphtol β dans le même véhicule, la quantité de brome non combiné.

En 1887, M. A. Levallois, dans une étude entreprise à la station agronomique de Nice sur des huiles provenant de différents oliviers du sud-est de la France, modifie le procédé de Mills et fait de la mesure d'absorption du brome pour les huiles d'olive une méthode d'essai que j'ai appliquée exactement à toutes les huiles dont il est question ici, méthode dont voici l'exposé d'après M. A. Levallois (*Journal de pharmacie et de chimie*, nº 6, 15 mars 1887, p. 333):

« Pour mesurer l'absorption du brome par les huiles, on opère de la manière sui-
« vante, qui est très rapide : 5 grammes d'huile sont pesés dans un tube à essais
« d'environ $0^m,15$ de longueur sur $0^m,015$ de diamètre; on ajoute 10 centimètres cubes
« d'une solution à 1/5 de potasse dans l'alcool à 93°. Par l'agitation, l'huile se dissout;
« le tube est alors bouché imparfaitement et chauffé au bain-marie à la température
« nécessaire pour obtenir une légère ébullition de la solution. Au bout d'un quart
« d'heure, la saponification est terminée. Le volume du liquide est amené, avec de
« l'alcool, à 50 centimètres cubes. On prend 5 centimètres cubes de cette solution
« alcoolique, que l'on met dans un tube pouvant être fermé par un bouchon de verre;
« on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, puis, à l'aide d'une burette graduée, on
« verse dans le tube une solution aqueuse de brome aussi concentrée que possible. On
« agite fortement après chaque addition d'eau bromée et l'on s'arrête lorsque le liquide
« a pris une légère teinte jaune persistante. La correction nécessaire pour obtenir une
« teinte nettement perceptible est d'environ 0 cent. cube 1.

« L'action du brome sur les acides gras non saturés, ainsi mis en liberté, est sensi-
« blement constante dans les conditions que nous venons d'indiquer. »

Le titre de la solution de brome s'obtient au moyen de la solution de Gay-Lussac donnée pour la chlorométrie avec :

Acide arsénieux, 4 gr. 439;

Solution alcaline pour dissoudre;

Acide chlorhydrique étendu pour aciduler et à compléter à 1000 centimètres cubes.

Cette solution correspond à 3 gr. 17 de chlore et correspondra à :

$$\frac{3.17 \times 80}{35.5} = 7 \text{ gr. } 143 \text{ de brome.}$$

Lorsqu'on fait des séries de dosage, il est nécessaire de prendre souvent le titre de cette solution.

Résultats de l'application de la méthode Levallois.

NOMS DES HUILES.	QUANTITÉ DE BROME ABSORBÉE PAR 1 GRAMME D'HUILE. A. Levallois.	P. Girard.
Huile d'olive	de 0.500 à 0 gr. 544	»
— arachide	0.530 (1)	»
— ricin	»	0.559
— noisette	»	0.561
— navette	»	0.632 (2)
— colza	0.640	»
— amande douce	»	0.644
— coton	0.645	»
— faîne	»	0.652
— abricot	»	0.666
— sésame	0.695	»
— noix	»	0.737
— moutarde	»	0.763 (2)
— chènevis	»	0.786
— cameline	0.817	»
— œillette	0.835	»
— lin	1.000	»

(1) La solution de savon étendue à 50 centimètres cubes se prend en masse à la température de 15° à 18°.

(2) Les savons d'huiles de navette et de moutarde, à des températures variables de 8° à 10° centigrades en solutions concentrées en prennent aussi en masse.

En présence de ces résultats et en faisant les restrictions connues pour les variations dues à l'espèce et au climat, on peut voir que cette méthode a une valeur plus sérieuse que celle de Hübl et qu'elle doit lui être préférée; elle permet d'assurer l'analyse quantitative d'un mélange d'huiles connues, même avec quelques écarts dans le résultat, car ici les nombres de brome sont plus espacés que les nombres d'iode. De plus, au point de vue particulier de l'huile d'olive, nous sommes en possession d'un critérium de grande valeur, malgré les variations de nombre de brome de celle-ci et le rapprochement du nombre de l'huile d'arachide.

Procédé Hirschonn (1) *pour la recherche de l'huile de coton dans les huiles végétales.*— L'auteur de ce procédé emploie le chlorure d'or $AuCl^3$ en solution aqueuse. 3 à 4 grammes d'huile sont versés dans un vase en verre mince, additionnés de 20 centimètres cubes de chloroforme et d'environ 1 centimètre cube de solution de chlorure d'or à 1/250. On chauffe au bain-marie pendant 15 ou 20 minutes. Lorsqu'on a affaire à de l'huile de coton pure, le mélange devient rapidement rouge vineux ou rouge framboise, tandis qu'avec les huiles d'olives, d'arachide, d'amande douce, de navette, de ricin, de moutarde, de sésame, de noisette, de colza, d'abricot, de faîne, le chlorure d'or n'est pas ou très peu réduit. Par contre, les huiles siccatives de lin, d'œillette, de chènevis, de noix, de cameline, réduisent le réactif en donnant au mélange une coloration vert noirâtre.

On peut facilement, par ce procédé, reconnaître la présence de 5 pour 100 d'huile de coton dans les huiles non siccatives citées; la coloration peut prendre certaines teintes entre le rouge framboise et le vermillon.

Si l'on est en présence d'une huile siccative, ce procédé perd de sa valeur.

FIN DE LA PREMIÈRE PARTIE. (*A suivre.*)

ALUMINIUM

Par H. Roscoe.

(*Chemical News*, 14 juin 1889.)

Les chimistes de plusieurs pays ont contribué à nos connaissances du métal aluminium. Davy, en 1807, avait essayé vainement de réduire l'alumine au moyen du courant électrique. Œrstedt, le Danois, attira l'attention, en 1824, sur la possibilité d'obtenir le métal en traitant le chlorure par un métal alcalin. Cette conception fut réalisée par Wöhler, en Allemagne, dans l'année 1827, et plus complètement en 1845. Presque en même temps, Bunsen, en 1854, montrait la possibilité d'extraire le métal au moyen de l'électrolyse.

Mais c'est à la France, par les mains de H. Sainte-Claire Deville, et dans la même année, que l'honneur appartient d'avoir préparé pour la première fois l'aluminium à l'état de pureté et de l'obtenir sur une échelle assez grande pour déterminer ses propriétés utiles et les faire bien apprécier, car le barreau du *métal blanc d'argent tiré de l'argile* fut une des merveilles chimiques de la première Exposition universelle de Paris en 1855.

Aujourd'hui, l'Angleterre et l'Amérique sont entrées dans la même voie et j'ai, ce soir, à vous décrire les importants perfectionnements apportés à la métallurgie de l'aluminium par des recherches nouvelles. Le procédé proposé par Œrstedt, mis en pratique par Wöhler et modifié par Deville, reste en principe sans changement.

Le métal est préparé comme au commencement par la réduction du chlorure double d'aluminium et de sodium, au moyen du sodium en présence de la cryolite, et, par

(1) W. Peters-Critique, *Archiv der Pharmacie Zeitschrift der Deutschen*, octobre 1888.

conséquent, j'ai moins à vous parler d'une réaction nouvelle que des perfectionnements d'anciennes méthodes.

Il me sera permis sans doute de rappeler à mes auditeurs que, il y a déjà plus de 33 ans, M. Barlow, alors secrétaire de l'institution, prononça, en présence de M. Deville, un discours sur les propriétés et sur le mode de préparation de l'aluminium, qui était, à cette époque, une nouveauté. Il établissait que le métal était vendu trois livres l'once à ce moment, et l'exhibition d'un petit lingot fondu par M. Deville au laboratoire était considéré comme remarquable.

Pour faire apprécier les progrès accomplis depuis lors, je ferai observer que le métal est aujourd'hui vendu à raison de 20 schillings la livre et manufacturé par tonnes, dans les ateliers de la Compagnie de l'aluminium, à Oldbury, près de Birmingham. Les perfectionnements qui ont été faits dans cette usine par le zèle et l'énergie de M. Castner, métallurgiste américain, ont le caractère d'une importance assez grande pour faire donner au procédé le nom de procédé Deville-Castner.

La production de l'aluminium avant l'année 1887 n'a pas excédé probablement 10,000 livres par année; et, en même temps, le prix pendant cette période demeurait très élevé. Pour atteindre cette production peu considérable, on avait à manufacturer annuellement au moins 100,000 livres de chlorure double et 40,000 livres de sodium.

On peut apprécier, d'après ce chiffre, ou se faire au moins une idée de la grandeur de la tâche assumée par la Compagnie de l'aluminium, si l'on nous apprend que les ateliers ont été construits avec des dimensions assez grandes pour une production annuelle de 100,000 livres d'aluminium. L'accomplissement de ce travail exige au moins non seulement :

400,000 livres de sodium;
800,000 livres de chlore;

on pourrait manufacturer annuellement 1,000,000 de livres de chlorure double; mais, en outre, chacune de ces matières devait être produite à un prix très bas en vue d'obtenir le métal pour la vente à 20 s. par livre.

Aujourd'hui, les ateliers couvrent un espace d'à peu près 5 acres. Ils sont divisés en cinq parties, savoir : 1° sodium ; 2° chlore; 3° chlorure; 4° aluminium; et 5° fonderie, laminoirs, filières, etc.

On tient dans chaque division un compte exact de la production de chaque jour, de la proportion du matériel employé, des divers fourneaux et appareils en opération, etc. De cette manière, on a trouvé possible d'établir exactement, chaque jour, le progrès réalisé dans les divers procédés et l'effet de chaque modification soit sur le prix, sur le rendement ou sur la qualité du produit. Par ce moyen, un procédé chimique compliqué peut être réduit à une série d'opérations très simples, au point de faire disparaître l'apparence compliquée et difficile des procédés. Les poursuivre jusqu'au bout n'est pas malaisé aujourd'hui; les détails de fabrication ont été perfectionnés; chaque opération s'exécute d'une manière indépendante jusqu'à la réunion des matières définitives pour la production de l'aluminium.

Fabrication du sodium.

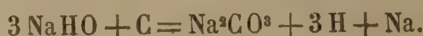
Le premier perfectionnement se présente dans la manufacture du sodium par celle qui porte le nom de « procédé Castner ». Le travail très réussi de ce procédé marque une époque dans la fabrication du sodium, parce que non seulement il a grandement abaissé le prix du métal, mais en outre il a permis d'étendre la fabrication sur une très grande échelle avec peu ou point de danger.

Pratiquement, le procédé consiste à chauffer la soude caustique fondue au contact du charbon en tenant la première dans l'état de liquidité parfaite. Par le procédé en vogue avant l'introduction de cette méthode, il avait toujours paru nécessaire d'employer des moyens spéciaux pour se garantir contre la fusion réelle des mélanges en charge, cette

fusion, si elle venait à se produire, permettant largement à l'alcali de se séparer de la substance réductrice. Tenus de la sorte à chauffer un mélange infusible exigeant l'emploi d'une température très élevée pour sa décomposition, les vases en fer devaient être d'une petite circonférence pour laisser la chaleur pénétrer jusqu'au centre de la charge sans fondre absolument les vases dans lesquels on faisait chauffer les matières.

Par le nouveau procédé, en raison de la fusion de l'alcali à l'état de liquidité parfaite au contact du charbon directement, la nécessité dont nous venons de parler peut être évitée; la réduction peut, en conséquence, être accomplie dans de grands vases à une température comparativement basse.

La réaction qui se produit peut être exprimée comme il suit :



$$3\,NaHO + C = Na^2CO^3 + 3\,H + Na.$$

Les vases dans lesquels on fait chauffer les mélanges de l'alcali et de la substance réductrice sont de forme ovoïde, d'à peu près 18 pouces de largeur; leur partie la plus large est haute à peu près de 3 pieds et faite de parties, la plus basse ayant entièrement la forme d'un creuset; la partie supérieure est munie d'un tuyau courbé et d'une tubulure saillante. Cette partie de l'appareil est employée comme couvercle. Au commencement de l'opération, ces couvercles sont haussés dans le fourneau chauffé au travers d'ouvertures ménagées dans le plafond de la chambre de chauffe et on les assujettit ensuite à leur place au moyen d'une attache ajustée au tuyau. La tubulure s'étend à l'extérieur du fourneau. Directement au-dessous de chaque ouverture, dans l'intérieur du fourneau, sont établies des rigoles hydrauliques au sommet desquelles sont attachées les plates-formes où reposent les creusets à faire hausser dans le fourneau. Les rigoles hydrauliques sont liées aux valves à renversement ordinaires pour élever ou abaisser, et la plate-forme est d'une dimension telle que lorsqu'on l'élève elle ferme complètement l'ouverture dans l'intérieur du fourneau. Le creuset chargé, mis en place sur la plate-forme, est élevé à sa position, les bords s'assemblent avec ceux du couvercle, forment un joint hermétique pour empêcher le dégagement des gaz ou vapeurs pendant la réduction, excepté par la tubulure destinée à ce dégagement. La dilatation naturelle des vases de fer est compensée par la pression des rigoles hydrauliques, et, de la sorte, la jonction des creusets et des couvercles n'est point troublée jusqu'au moment où l'on abaisse les rigoles dans le but de retirer les creusets.

La longueur du temps nécessaire à la première opération de réduction et distillation est d'environ deux heures. Au bout de ce temps, on abaisse les creusets, on les prend sur les plates-formes avec une grande paire de pincettes posées sur roue, on les fait rouler dans une fosse à refroidir et on les incline sur le côté. Le résidu est détaché, puis le creuset encore chaud saisi de nouveau par les pincettes est reconduit au fourneau. Sur son chemin, on y jette une nouvelle charge d'alcali et de matière réductrice, on le place de nouveau sur les plates-formes à rigoles et on l'élève à la position voulue pour le fixer aux bords du couvercle. Le temps employé pour cette manœuvre est d'une minute et demie et il ne faut pas plus de sept minutes pour extraire, vider, recharger et remettre en place les cinq creusets dans chaque fourneau. De cette manière, les creusets retiennent la plus grande partie de leur chaleur et il ne faut pas plus d'une heure et dix minutes pour l'opération entière, réduction et distillation. Chacun des quatre fourneaux, à cinq creusets chaque, mis en opération, sont servis alternativement et, de la sorte, la fabrication se poursuit nuit et jour.

Des condenseurs sont attachés à la tubulure ménagée au couvercle; ils sont d'une forme spéciale appropriée au procédé, tout à fait différente de celle antérieurement en usage. Ils ont environ cinq pouces de diamètre et près de trois pieds de longueur, et sont percés d'une petite ouverture à l'intérieur, à 20 pouces environ du bec. Le corps de ces condenseurs est incliné de manière à laisser couler le métal provenant de la condensation des vapeurs sorties du creuset pendant la réduction, dans un petit récipient placé directement sous cette ouverture. Les gaz non condensés s'échappent par l'extrémité la plus éloignée du condenseur et brûlent avec la flamme caractéristique du

sodium. Les condenseurs sont encore munis d'un petit clapet à charnière au bout extrême, au moyen duquel les ouvriers peuvent regarder de temps en temps et suivre la marche de la distillation.

Avant de faire sortir les creusets du fourneau pour les vider et les recharger, on éloigne les petits récipients contenant chacun du métal distillé et l'on en met d'autres vides. Ceux qu'on écarte contiennent chacun, en moyenne, à peu près 6 livres de métal et sont portés directement à l'atelier de fusion du sodium où le métal est fondu et forgé soit en grosses barres prêtes à l'emploi pour la fabrication de l'aluminium, soit en barres plus petites pour la vente.

On prend des soins tout particuliers pour entretenir la température des fourneaux à environ 1000° centigrades. Les valves à gaz et à air sont attentivement dirigées de manière à maintenir autant que possible la même température. Les couvercles restent dans le fourneau du dimanche soir au samedi dans l'après-midi. Les creusets sont gardés en service jusqu'à ce qu'ils soient détériorés, et on les remplace par d'autres sans interrompre la marche courante du fourneau.

Un fourneau en opération demande 250 livres de soude caustique pour chaque heure et dix minutes et fournit dans le même temps 30 livres de sodium et environ 240 livres de carbonate de soude brut. Avec les quatre fourneaux en travail, on peut produire 120 livres de sodium toutes les soixante minutes, et, par conséquent, plus d'une tonne en 24 heures.

Le carbonate résidu, traité par la chaux de la manière ordinaire, fournit deux tiers de la proportion de soude caustique employée.

Le sodium, après avoir été mis en barres, est saturé d'huile de kérosène et emmagasiné dans de grands réservoirs contenant plusieurs tonnes, placés dans des salles disposées pour une sécurité particulière, soit contre le feu, soit contre l'eau.

Fabrication du chlore.

Cette partie des ateliers est liée avec les ateliers voisins de MM. Chance-Bros par un gros tube en gutta-percha, au moyen duquel de l'acide hydrochlorique est amené, de temps en temps, directement dans de grandes citernes-magasins dans lesquelles on le puise suivant le besoin pour fabriquer.

Pour la préparation du gaz-chlore nécessaire à la fabrication du chlorure, on se sert de la méthode usuelle, c'est-à-dire chauffage de l'acide hydrochlorique et du dioxyde de manganèse en mélange; le chlore s'en dégage avec effervescence et est conduit par des tubes de terre ou de plomb dans de grands gazomètres en plomb, où il est emmagasiné.

Les matériaux pour la génération du chlore sont apportés en même temps dans de grands bacs ou alambics enveloppés ou contenus dans de grands cuviers en pierre siliceuse, avec joints en caoutchouc, et on les chauffe par injection de vapeur. Le dégagement du gaz, d'abord rapide, devient graduellement plus lent et finit par s'arrêter; le dioxyde de manganèse et l'acide hydrochlorique sont transformés en chlore et chlorure manganeux. Ce dernier composé reste dissous dans la « liqueur épuisée de chaudière » et est ramené à l'état de dioxyde de manganèse pour un nouvel emploi par le procédé de régénération du manganèse de Weldon.

En raison de la difficulté d'entretenir une production régulière de chlore sous une pression constante directement des alambics et afin de pouvoir régulariser comme on le désire l'alimentation et le passage du chlore dans les soixante cornues différentes où le double chlorure doit être produit, on a construit quatre grands gazomètres. Chacun d'eux est capable de loger 1000 pieds cubes de gaz et est complètement assemblé au plomb comme le sont tous les grands collecteurs, le plomb étant l'unique métal capable de résister à l'action corrosive du chlore. Les gazomètres sont remplis tour à tour par les gaz des cornues, le chlore employé est pris directement d'un gazomètre sous une pression régulière jusqu'à épuisement; on fait mouvoir les valves, on continue l'alimen-

tation au moyen d'un autre gazomètre, et celui qui est vide est remis en communication avec les cornues.

Fabrication du chlorure double.

On emploie pour le chauffage douze grands fourneaux à régénération de gaz et dans chacun d'eux sont établies cinq cornues en argile réfractaire horizontales d'environ 10 pieds de longueur, dans lesquelles on place le mélange pour produire le chlorure double. Ces fourneaux ont été construits en deux rangs de six sur chaque côté, le libre passage au-dessous du centre du bâtiment, qui est long d'environ 250 pieds et large de 50. Au-dessus du passage central est l'échafaudage où passent les gros tubes en plomb distribuant le chlore amené des gazomètres à l'opposé de la jointure de ces tuyaux aux cornues sont établies les valves régulatrices liées aux tuyaux de terre et de plomb, afin de régulariser le passage du chlore dans chaque cornue. Les valves sont d'une forme spéciale et construites de manière à obliger le chlore de passer au travers d'une couche de liquide d'une profondeur déterminée. Celle-ci, non seulement en opposant une certaine pression donne passage à une quantité connue de gaz dans un temps donné, mais empêche en outre tout retour de la cornue dans les tubes et tout accroissement brusque de la pression dans les cornues.

Le mélange dont on charge les cornues est préparé en broyant ensemble l'hydrate d'alumine, le sel et le charbon. Ce mélange est humecté avec de l'eau, qui dissout partiellement le sel, et versé dans un moulin du type ordinaire pour fabriquer les tuyaux ; de drainage, mais d'où la masse est chassée de force en longs morceaux cylindriques sur une plate-forme à côté de laquelle un ouvrier stationne, muni d'un grand couteau pour couper la matière en fragments de 3 pouces environ de longueur chacun. Ces fragments sont empilés sur le dessus des grands fourneaux pour sécher. En quelques heures, ils ont pris suffisamment de dureté pour pouvoir être mis en œuvre. On les transporte alors dans de grands wagons, où ils sont prêts pour servir à la charge des cornues.

La réussite de ce procédé sur de grandes quantités de matières dépend : premièrement, de la bonne proportion des matières mélangées ; deuxièmement, de la température du fourneau ; troisièmement, de la quantité de chlore introduite dans un temps donné ; quatrièmement, enfin, de la construction spéciale des cornues. Toutefois, je n'ai pas la liberté de discuter les détails de cette partie du procédé ; leur intérêt est purement commercial.

Pour exécuter l'opération, les fourneaux et les cornues amenés à la température convenable sont chargés en jetant dans les cornues les cylindres dont on les emplit entièrement, puis on ferme leurs embouchures, et la charge est laissée en repos pendant environ quatre heures, temps nécessaire à l'élimination totale de l'eau contenue dans l'alumine hydratée. Au bout de ce temps, on ouvre les valves des tuyaux à chlore et on laisse passer ce gaz au travers de la charge des cornues. A l'arrière de chacune d'elles, et liés avec elles par des tuyaux en terre, sont les vases de condensation ou boîtes construites en briques. Ces boîtes sont munies d'ouvertures ou clapets et, en outre, de tuyaux en terre liés à un petit rampant pour conduire les fumées non condensées dans une haute cheminée. Au commencement, le chlore est absorbé tout entier par la charge et il passe uniquement de l'oxyde carbonique dans les boîtes ouvertes, où il brûle. Mais après un certain temps il se développe des fumées denses ; alors on ferme les boîtes et, en même temps, le tube entre la boîte et le rampant sert à entraîner dans la cheminée les vapeurs non condensées. La réaction qui se produit est la suivante :



$$Al^2O^3 + 2\,NaCl + 3\,C + 6\,Cl = 2\,AlCl^3NaCl + 3\,CO.$$

On laisse passer le chlore pendant soixante-deux heures environ, en diminuant sa quantité ; on ouvre de temps en temps les boîtes extrêmes, et les ouvriers peuvent s'assure de la marche de la distillation. Au bout du temps que nous venons d'indiquer,

on ferme les valves à chlore, et les boîtes au bas du fourneau sont toutes ouvertes. Le double chlorure brut, tel qu'il distille des cornues, se condense dans le tube qui les unit et ruisselle dans les boîtes au fond desquelles il se solidifie en grandes masses irrégulières.

Le produit d'un banc de cinq cornues est, en moyenne, de 1600 à 1800 livres et n'est pas éloigné de la quantité théorique.

Après l'enlèvement du chlorure brut des boîtes à condensation, on ouvre les cornues à leur extrémité de chargement, et le résidu, qui consiste en une petite quantité d'alumine de charbon et de sel, est enlevé par grattage et mêlé de nouveau avec des matières fraîches en certaines proportions pour un travail suivant. Le fourneau est immédiatement rechargé et les mêmes opérations répétées de manière à tirer de chaque fourneau plus de trois mille cinq cents livres de chlorure par semaine. Avec dix fourneaux sur les douze toujours en opération dans l'atelier, celui-ci peut aisément produire trente mille livres de chlorure par semaine ou un million cinq cent mille livres par année.

En raison de la présence du fer, d'une part, dans les matières employées (charbon, alumine, etc.), et, d'autre part, dans l'argile réfractaire dont les cornues sont formées, le chlorure distillé contient toujours une proportion variable de ce métal sous forme de chlorure ferreux et ferrique. Lorsqu'on rappelle qu'il faut 10 livres de ce chlorure pour produire 1 livre d'aluminium, il devient tout à fait sensible qu'un très petit pourcentage de fer dans le chlorure exerce matériellement de l'influence sur la qualité du métal résultant. Je puis le dire, tout en mettant les plus grands soins à la pureté de l'alumine et du charbon employés et en fabriquant les cornues avec une argile réfractaire spéciale contenant seulement un très faible pourcentage de fer, on a reconnu la presque impossibilité de produire sur une grande échelle un chlorure contenant moins de 0.3 pour 100 de fer.

Ce chlorure double brut, comme on le nomme aujourd'hui dans les ateliers, est grandement déliquescent et varie de couleur du jaune pâle au rouge foncé.

La variation de couleur n'est pas due autant au pourcentage variable du fer contenu dans les matières premières qu'à la proportion relative des chlorures ferrique et ferreux existant dans le chlorure double, et quoiqu'un échantillon puisse être très foncé ou extrêmement pâle, il peut cependant contenir seulement un petit pourcentage de fer, si ce métal est à l'état de sel ferrique, ou contenir un très grand pourcentage, s'il est à l'état de sel ferreux. Même en prenant toutes les précautions possibles, l'analyse moyenne du double chlorure brut donne à peu près 0.4 pour 100 de fer.

Par conséquent, le métal fabriqué subséquemment avec ce chlorure ne contient jamais moins d'environ 5 pour 100 de fer, et comme cette quantité porte un grand préjudice à la faculté de l'aluminium de passer à la filière, au laminoir, etc., le métal ainsi obtenu ne peut être exempté d'un affinage.

Cet affinage a été mis en pratique avec un plein succès par M. Castner et son habile collaborateur, M. Cullen; pendant longtemps, tout le métal de la fabrication a été raffiné au point d'abaisser la proportion du fer à environ 2 pour 100.

Toutefois, le procédé restait d'une exécution difficile et exigeait une manipulation soignée; mais, comme il paraissait alors le seul remède pour éliminer effectivement le fer, il fut adopté et pratiqué pendant quelque temps avec le plus grand succès, jusqu'à ce qu'une autre invention de M. Castner le rendît tout à fait négligeable. Cette invention a consisté à purifier le double chlorure avant sa réduction. Je ne puis aujourd'hui vous exposer en détail le procédé, mais je puis vous montrer une petite quantité du produit. Ce chlorure purifié ou chlorure double pur est, comme vous le voyez, parfaitement blanc et beaucoup moins déliquescent que le produit brut, de sorte qu'il est tout à fait logique de penser que la propriété la plus fâcheuse en était due à la présence antérieure des chlorures de fer. J'ai vu de grandes quantités contenant au delà de 1.5 pour 100 de fer ou 150 livres sur 10,000 de chlorures complètement débarrassées du fer en quelques minutes, de sorte que la substance primitivement tout à fait impropre, avant le traitement, à la préparation de l'aluminium, en raison de la présence du fer, se transformait

comme l'échantillon mis sous vos yeux en une masse contenant seulement 1 livre de fer sur 10,000, ou 0.01 pour 100. Le procédé est extrêmement simple et ajoute peu ou presque point au prix de revient du produit final.

Après le traitement, le chlorure pur est fondu dans de grands creusets de fer et coule dans des lingotières semblables à celles dont on fait usage pour emmagasiner la soude caustique. Autant que je puis le savoir, on regardait généralement comme une impossibilité l'élimination du fer de ce chlorure double anhydre d'aluminium et de sodium, et peu de chimistes, si même il en fût un seul, n'avaient jamais vu un double chlorure pur et blanc.

Fabrication de l'aluminium.

J'arrive à la dernière phase du procédé, c'est-à-dire à la réduction du chlorure double pur par le sodium.

Cette réduction est effectuée non dans un tube en verre de Bohême, comme on le fit voir dans la conférence de M. Barlow, en 1856, mais dans un grand fourneau à réverbère dont la sole, d'à peu près six pieds carrés, est inclinée. Cette inclinaison est dirigée vers le devant du fourneau dont la paroi est traversée par plusieurs ouvertures à différentes hauteurs. Le chlorure pur est mélangé avec la cryolite à peu près dans la proportion de 2 pour 1 et porté ensuite sur un échafaudage élevé au-dessus du fourneau de réduction. Le sodium en grosses barres ou blocs est versé dans une machine semblable à la machine ordinaire pour couper le tabac, et il y est coupé en petites tranches minces, et ensuite on le porte aussi sur l'échafaudage au-dessus du fourneau de réduction.

Les matières sont ensuite versées dans un grand bac tournant où l'on en fait un mélange intime. Le bac étant ouvert et tourné en partie, les matières dont il est chargé s'écoulent dans un chariot sur un tramway placé directement au-dessous. Le fourneau est porté à la température voulue; tous les registres sont fermés pour empêcher l'accès de l'air, et le gaz de chauffage est lui-même arrêté. Alors on fait rouler le chariot sur le toit du fourneau jusqu'à l'amener directement au centre de la sole, où on le maintient. Le toit du fourneau est muni de grands semoirs et, au travers de leurs ouvertures, on introduit la charge aussi rapidement que possible. La réaction commence presque immédiatement, et la charge tout entière entre rapidement en fusion. Après un certain temps, on ramène le gaz de chauffage et l'on entretient la charge à une température modérée pendant environ deux heures. Au bout de cette période, on fait une ouverture au fourneau en enfonçant un ringard dans la fenêtre la plus basse, obturée préalablement avec un tampon d'argile réfractaire, et le métal liquide s'écoule comme un fleuve d'argent dans les moules placés au-dessous de l'ouverture. Lorsque le métal est extrait, on laisse la scorie couler à son tour dans de petits wagons en fer et on l'emporte. Les ouvertures sont de nouveau tamponnées, et le fourneau est prêt pour une autre charge.

De chacune des charges composée d'environ 1,200 livres de chlorure pur, 600 livres de cryolite et 350 livres de sodium on obtient environ 115 à 120 livres d'aluminium.

La pureté du métal dépend entièrement de la pureté du chlorure employé, et, sans y mettre des soins plus qu'ordinaires, le métal présente ordinairement une pureté de plus de 99 pour 100 ; sur cette table vous voyez le métal obtenu d'une seule charge, son poids est de 116 livres, et sa composition déterminée par l'analyse est :

Aluminium	99.2
Silicium	0.3
Fer	0.5
	100.0

Je crois vous présenter la plus forte et la plus pure masse de métal obtenue jusqu'ici d'une seule opération.

Les produits de huit ou neuf charges sont réunis en une seule masse et fondus pour couler du fourneau un produit de qualité homogène ; après avoir bien agité le métal

liquide, on le reçoit dans des moules. Ces grands lingots pesant chacun à peu près 60 livres sont envoyés à l'atelier de forgeage où ils sont fondus et forgés en saumons ordinaires ou sous d'autres forme comme on peut en désirer pour faire des tubes, des feuilles ou des fils ou encore pour les employer directement à la fabrication des alliages ou de cuivre ou de fer.

Le tableau suivant présente approximativement la quantité de chaque matière première employée pour produire une tonne d'aluminium :

Sodium métallique	6,300 livres.
Chlorure double	22,400 —
Cryolite	8,000 —
Charbon	8 tonnes.

Pour produire 6,300 livres de sodium il faut :

Soude caustique	44,000 livres.	
Carbure formé de poix	12,000	se réduisant
— de tournures de fer	1,000	à 7,000
Creusets en fer forgé	2 tonnes, 5	
Charbon	75 —	

La production des 22,400 livres de chlorure double, on doit employer :

Sel commun	8,000 livres.
Hydrate d'alumine	11,000 —
Chlore gazeux	15,000 —
Charbon	15 tonnes.

Pour la production de 15,000 livres de chlore gazeux, il faut :

Acide hydrochlorique	180,000 livres.
Pierre à chaux	45,000 —
Chaux	30,000 —
Perte de manganèse	1,000 —

(Ces chiffres sont rendus plus évidents à l'aide de petits blocs taillés chacun à la dimension donnée pour représenter les poids relatifs des diverses matières employées à la production de l'unité d'aluminium).

Il peut sembler en considérant les nombres ci-dessus que les pertes s'élèvent à un taux extraordinaire et que la production est encore loin de celle qu'on devrait obtenir; mais l'étude des chiffres prouve que tel n'est pas le cas. Je crois utile d'attirer votre attention particulière sur un item, sur le charbon à cause de la remarque que la consommation du charbon doit empêcher de produire à bon marché. Je crois, lorsqu'on se rappelle que le charbon tel qu'on l'emploie dans les ateliers, coûte seulement 4 schellings par tonne, tandis que la valeur du produit s'élève à 2,240 livres aussi par tonne, la dépense en charbon n'est pas un item de conséquence dans le prix de revient de la fabrication. La dépense totale de charbon pour produire une tonne de métal étant 50 livres, le prix du charbon est de moins de six pence pour chaque livre d'aluminium produit. Le rapport du prix du charbon à la valeur du produit est en réalité moindre que dans le cas de la fabrication soit du fer, soit de l'acier. Pour terminer mes remarques relatives à la méthode de fabrication en général et au procédé lui-même, je puis ajouter que je ne crois pas que ce soit trop attendre, en vue des grands progrès obtenus déjà si rapidement, que les perfectionnements et modifications à venir nous permettront de produire l'aluminium et de le vendre à un prix encore plus bas qu'il ne semble possible aujourd'hui.

Propriétés de l'aluminium.

Par ses propriétés physiques, l'aluminium diffère grandement de tous les autres métaux. Sa couleur est un beau blanc avec une légère teinte bleue. L'intensité de cette

couleur devient plus apparente lorsque le métal a été travaillé ou lorsqu'il contient du silicium ou du fer. La surface peut se prêter à recevoir un très haut degré de poli ; alors la teinte bleue du métal devient manifeste ; mais si on le traite par la soude caustique et ensuite par l'acide nitrique, on rend le métal d'un blanc pur. L'extensibilité comme la malléabilité de l'aluminium sont très grandes et il se range auprès de l'argent ou de l'or, s'il est de bonne qualité. Il peut être réduit par le battage en feuilles minces aussi aisément que l'or ou l'argent, quoiqu'il demande plus de soins pour le recuire.

Il est extrêmement ductile et peut être aisément tiré en fils, toujours en prenant pour le recuire des soins particuliers.

L'excessive sonorité de l'aluminium est on ne peut mieux démontrée par l'exemple de la grosse barre suspendue que je frappe. Faraday a remarqué après des expériences faites dans son laboratoire que le son produit par un lingot d'aluminium n'est pas simple et que les deux sons peuvent être distingués en tournant le lingot vibrant.

Après la fusion il présente à peu près la dureté de l'argent pur, mais il peut être sensiblement durci par le martelage.

Sa force extensible varie entre 12 et 14 tonnes par pouce (l'échantillon d'essai mis sous les yeux des auditeurs a été brisé à 15 tonnes ou 27,000 livres, le fer fondu ordinaire résiste seulement à environ 8 tonnes. En comparant la force de l'aluminium et le rapport avec son poids, ce rapport est le même que pour l'acier dont la force extensible est de 38 tonnes.

La pesanteur spécifique de l'aluminium fondu est 2.58, mais après le laminage ou le martelage, ce chiffre s'élève à peu près jusqu'à 2.68; la pesanteur spécifique de l'aluminium étant 1, celle du cuivre est 3, 6, celle du nickel 3, 5, celle de l'argent 4, celle du plomb 4, 8 et celle de l'or 7.7.

La fusibilité de l'aluminium a été trouvée variable et comprise entre celle du zinc et celle de l'argent, c'est-à-dire entre 600° et 1000° centigrades.

Aucune information précise n'ayant été publiée jusqu'à présent sur ce sujet, mon ami, le professeur Carnelly a entrepris de déterminer la température de fusion.

J'ai appris d'après les renseignements obtenus aux ateliers d'Oldbury qu'un petit accroissement dans le pourcentage du fer contenu, élevait matériellement son point de fusion, et que *si les limites attribuées au point de fusion étaient aussi étendues, cela était dû sans aucun doute à cette cause*. Dans ces conditions, on a fait parvenir deux échantillons pour les essais. L'un, le n° 1, contenant 1/2 pour 100 de fer; il a présenté son point de fusion à 700° centigrades ; l'autre, n° 2, contenant 5 pour 100 de fer, n'entre pas en fusion à 700°, et se ramollit seulement au-dessus de cette température un peu; mais il éprouve le commencement de fusion à 730°.

Suivant Faraday, l'aluminium occupe un rang très élevé parmi les conducteurs métalliques de la chaleur et de l'électricité; il a trouvé qu'il conduisait mieux la chaleur que l'argent ou le cuivre. La chaleur spécifique de l'aluminium est aussi très élevée ce qui fait comprendre la longueur du temps demandé par un lingot de métal soit pour fondre, soit pour se refroidir après avoir été fondu.

Chimiquement, ses propriétés sont bien dignes d'étude.

L'air, ou humide ou sec, est absolument sans action sur l'aluminium à la température ordinaire, mais cette propriété se présente uniquement pour le métal d'une qualité très pure. Celui-ci pris en masse ne subit qu'une légère oxydation même au point de fusion du platine.

Cependant en feuille mince lorsqu'on le chauffe dans un courant d'oxygène, il brûle avec une lumière brillante blanc bleuâtre (vous en voyez l'expérience).

Lorsque le métal est pur, l'eau n'a sur lui aucune action quelconque même à la chaleur rouge.

Le soufre et ses composés sont aussi sans action sur lui, tandis que dans les mêmes conditions, presque tous les métaux sont colorés avec une grande rapidité. (L'expérience est faite avec l'aluminium et avec l'argent dans les mêmes conditions).

L'acide sulfurique et l'acide nitrique, étendus ou concentrés, n'ont ni l'un, ni l'autre, aucune action sur lui; mais, d'un autre côté, il peut être mis en dissolution, soit par l'acide hydrochlorique, soit par les alcalis caustiques.

Chauffé dans une atmosphère de chlore, il brûle avec une flamme vive en produisant du chlorure d'aluminium.

En rapport avec ce sujet il est intéressant de dire que le vrai point de fusion du chlorure double d'aluminium et de sodium, toujours indiqué précédemment entre 170° et 180° centigrades, a été trouvé par M. Baker, chimiste des ateliers, compris entre 125° et 130°.

Usages de l'aluminium.

Ses usages, quand il n'est pas allié, sont restés jusqu'à présent tout à fait restreints. La seule raison en est, je crois, son prix très élevé dans les premiers temps, car aucun métal possédant les propriétés de l'aluminium ne pourrait entrer plus largement dans les usages, si le prix en était modéré. On a beaucoup parlé de l'impossibilité de le vendre, comme nuisible à son emploi populaire, mais je crois que cette difficulté sera maintenant prochainement surmontée. Voici quelques-uns des objets auxquels il est consacré jusqu'à présent: tubes de télescopes, lunettes marines, lunettes pour les yeux et sextants, spécialement en raison de sa légèreté; fils fins pour la fabrication des dentelles, broderies, etc.; en feuilles pour remplacer les feuilles d'argent, gaines de sabre, poignées d'épées, etc.; statuettes et œuvres d'art, joaillerie, appareils de physique délicats, ustensiles culinaires, garnitures de harnais, parties métalliques des uniformes de soldats, articles de dentistes, instruments de chirurgie, réflecteurs (ils ne sont pas ternis par les produits de la combustion), appareils photographiques, matériel aéronautique et instruments pour les ingénieurs, enfin spécialement fabrication des alliages.

Alliages d'aluminium.

Les plus importants alliages d'aluminium sont ceux qu'on fait avec le cuivre. Ces alliages ont été préparés pour la première fois en Angleterre, par le docteur Percy, et ils promettent aujourd'hui d'être largement employés.

L'alliage produit par l'addition de 10 pour 100 d'aluminium au cuivre, maximum de la proportion dont on peut faire usage pour produire un alliage satisfaisant, porte le nom de bronze d'aluminium. On fait cependant des bronzes qui contiennent de plus petites proportions d'aluminium et possèdent néanmoins à un certain degré les propriétés utiles du bronze à 10 centièmes. Suivant que le pourcentage d'aluminium s'élève au-dessus de 10 pour 100, la couleur varie de celle de l'or rouge au jaune pâle.

L'alliage à 10 pour 100 susceptible d'un beau poli, possède la couleur de l'or de joaillerie. L'alliage à 5 pour 100 n'est pas tout à fait aussi dur, mais sa couleur est tout à fait celle de l'or pur. Je dois à M. le professeur Roberts Austen, un spécimen splendide d'or cristallisé et aussi d'un moule dans lequel on fond couramment les lingots d'or à la Monnaie, et, dans ce moule, j'ai préparé des lingots d'alliages à 5 et à 10 pour 100, dans le but de comparer la couleur de ces lingots avec celle d'un lingot d'or fondu dans le même moule (pour l'emprunt duquel je dois mes remerciements à MM. Johnson, Mathey et Cᵉ); tous ces lingots sont sous vos yeux.

J'ai en outre des lingots de même dimension d'aluminium pur, au moyen desquels on peut se faire une idée des poids relatifs de l'or et de l'aluminium.

Pour atteindre la perfection dans la fabrication de ces alliages, non seulement il est nécessaire que l'aluminium employé soit de bonne qualité, mais aussi que le cuivre soit le meilleur possible. A cette fin il est nécessaire d'employer uniquement les meilleures marques du cuivre venant du lac Supérieur. Les marques inférieures du cuivre ou les moindres impuretés de certaine nature dans l'alliage donnent de pauvres résultats.

Les alliages présentent tous une belle couleur, un beau poli, conservent leur couleur beaucoup mieux que tous les autres alliages de cuivre, sont extrêmement malléables et

ductiles, peuvent être travaillés, soit à chaud, soit à froid, se prêtent bien à la gravure. Les plus hauts titrés ont une élasticité supérieure à celle de l'acier, sont aisément fondus en objets de formes compliquées, ne subissent pas de perte à la refonte et sont doués d'une grande force, dépendant naturellement de la pureté et du pourcentage de l'aluminium.

L'alliage à 10 pour 100, lorsqu'il a été fondu, possède une extensibilité variant de 70,000 à 80,000 livres par pouce carré; lorsqu'il a été martelé ou laminé, les épreuves dépassent 100,000 livres (un échantillon présenté s'est rompu sous 105,000 livres).

Il n'est pas de mon objet actuel d'essayer soit l'énumération des usages, soit la valeur commerciale probable de ces alliages dans l'avenir. Je ferai remarquer toutefois que non seulement ils sont aptes à prendre la place du bronze, du laiton et de l'acier, mais qu'ils surpassent de beaucoup tous ces métaux, à la fois sous le rapport physique et chimique, au point de pouvoir tenir comme certaine l'extension de leur emploi (il y a sous les yeux du public des feuilles, des tiges, des fils et des lingots).

D'ailleurs un emploi de l'aluminium plus important semble être celui qu'on en peut faire dans l'industrie du fer, dont il promet de devenir à bref délai un facteur précieux en raison de certains effets qu'il produit lorsqu'il existe dans le fer même en très minimes proportions. Des expériences sont en ce moment en voie d'accomplissement dans de nombreuses usines en Angleterre, sur le continent et en Amérique. Les résultats déjà obtenus présentent de grandes variations, car, tandis que dans la majorité des cas, les améliorations constatées ont encouragé la continuation des essais, dans d'autres les résultats n'ont pas été satisfaisants.

Sur ce point, je crois devoir dire à ceux qui peuvent observer les emplois de l'aluminium dans cette direction, combien il est désirable avant de se livrer à leurs expériences de les voir s'assurer si l'alliage d'aluminium dont ils peuvent aujourd'hui faire l'achat contient tant soi peu de ce métal, parce qu'un certain nombre d'alliages dits d'aluminium contiennent peu ou point de métal, ce qui doit sans aucun doute être pris en compte pour expliquer les résultats négatifs obtenus. En outre, certains autres alliages contiennent des proportions si variables de carbone, de silicium et impuretés diverses, que leur emploi devient sujet aux objections les plus fondées.

Une idée paraît dominante dans l'esprit de quelques personnes : c'est qu'en raison de la grande légèreté de l'aluminium comparé au fer, on ne peut les allier directement et en outre pour la même raison que les alliages faits par la fusion directe des deux métaux mélangés, ne peuvent avoir les qualités de l'alliage fait en réduisant les deux métaux réunis. En ce moment, naturellement, tel n'est pas le cas et la supposition a été mise en avant par ceux qui sont uniquement en état de fabriquer les alliages d'une seule manière.

L'aluminium ajouté au fer ou à l'acier fondu, abaisse leurs points de fusion et augmente conséquemment la fluidité du métal, le rend propre à couler aisément dans les moules et à les bien remplir, sans retenir de l'air ou d'autres gaz qui servent à produire des soufflures ou des défauts analogues. Il est déjà mis en usage dans un grand nombre de fonderies d'acier et il semble rendre la production des fusions de bon acier plus certaines et faciles qu'il n'est possible de les obtenir autrement.

L'une des plus remarquables applications de cette propriété que possède l'aluminium d'abaisser le point de fusion du fer, a été mise en pratique par M. Nordenfelt pour produire les fusions du fer forgé.

L'aluminium forme des alliages avec la plupart des autres métaux, et, bien que chacun de ces alliages possède des propriétés particulières susceptibles d'être utilisées dans l'avenir, jusqu'à présent ils n'ont trouvé que peu d'emploi.

Pour conclure, je vous prie d'accorder votre attention aux modèles en bois posés sur cette table, les uns représentant l'aluminium, les autres du bronze d'aluminium. Les originaux représentés par ces modèles sont actuellement à l'Exposition de Paris, et chacun du poids de 1000 livres.

A l'égard du bronze d'aluminium, je ne puis rien dire de positif; mais le bloc

d'aluminium pur est à n'en pas douter le plus volumineux lingot fait jusqu'à présent de ce merveilleux métal.

Je dois remercier, en terminant, les directeurs de la Compagnie de l'aluminium et spécialement M. Castner, pour m'avoir fourni l'intéressante série de spécimens du métal brut ou manufacturé dont j'ai pu illustrer ma conférence.

SUR UN NOUVEAU PROCÉDÉ DE MORDANÇAGE AU CHROME

Par G. Saget.

L'acide chromique n'a encore été réduit sur le tissu que par le procédé à l'hyposulfite de soude de M. H. Kœchlin.

L'acide hydrosulfureux étant un réducteur énergique, devait réduire l'acide chromique du bichromate. En effet, si l'on verse une solution de bichromate de potasse dans de l'hydrosulfite de chaux, avec excès de chaux, immédiatement il se précipite de l'oxyde de chrome. De même, un tissu plaqué en bichromate de potasse et trempé en hydrosulfite de chaux, devient instantanément vert et apte à tirer les matières colorantes qui teignent l'oxyde de chrome.

On opère en grand de la façon suivante; plaquer en :

100 grammes de bichromate de soude;
900 grammes d'eau;
100 centimètres cubes d'eau d'adragante, 10 pour 100;

sécher à l'étendage à l'abri de la lumière, puis passer en bain d'hydrosulfite de chaux pendant une minute à 40° centigrades, dans une cuve à roulettes.

Le bain d'hydrosulfite se monte avec :

80 litres d'eau;
6 kilogrammes de chaux vive;

dans lesquels on verse une solution d'hydrosulfite de zinc, préparé avec :

40 litres de bisulfite de soude à 30°,
4 kilogrammes de zinc en poudre.

L'oxyde de zinc précipité ne gêne en rien la réduction de l'acide chromique. Celle-c se fait immédiatement, et au sortir de la cuve il ne reste plus qu'à laver à fond pour que le tissu soit prêt à teindre.

Les proportions données ci-dessus n'ont rien d'absolu, et les bains de bichromate et d'hydrosulfite peuvent être plus ou moins étendus; le rapport de leurs forces doit être cependant conservé.

Il faut sécher le tissu après le placage en bichromate, parce que, en entrant mouillé dans l'hydrosulfite, le bichromate coule et le mordançage devient inégal. Préalablement séché, cet accident ne se produit pas.

Le bain d'hydrosulfite se nourrit par des additions de chaux et d'hydrosulfite de zinc.

A froid, l'hydrosulfite n'agit que très lentement; mais à 40° l'action est immédiate. A froid les coulages sont à craindre; à 40° ils ne le sont plus.

Ce procédé est assez dispendieux : aussi je ne le donne pas comme très pratique, surtout à une époque où les teinturiers cherchent à abaisser autant que possible leurs prix de revient; mais il est intéressant au point de vue théorique et pourra peut-être, après des améliorations, être utilisé pour la teinture en grand.

Le chromate de plomb n'est pas réduit par l'hydrosulfite de chaux.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 17 juin (*suite*). — Résultats numériques obtenus dans l'étude de la réflexion vitreuse et métallique des radiations visibles et ultra-violettes. Note de M. A. Cornu.

— Sur les chaleurs de combustion et de formation des nitriles, par MM. Berthelot et Petit.

— De la méthode thermo-chimique brièvement résumée dans ses principes et ses résultats; avantages de cette méthode, son importance, son absolue nécessité, par M. Sappey.

— Sur la méthode de prophylaxie de la rage après morsure. Note de M. A. Pasteur.

« Du 1er mai 1888 au 1er mai 1889, l'Institut Pasteur a traité 1673 personnes mordues par des chiens enragés ou très suspects de rage : 1487 Français, 186 étrangers.

« Sur ce nombre de 1673, il y avait 118 personnes mordues à la tête ou au visage.

« 6 personnes, dont 4 mordues à la tête et 2 aux membres, ont été prises de rage pendant le traitement; 4 autres ont été prises de rage moins de 15 jours après la fin du traitement.

« 3 personnes mordues à la tête sont mortes après l'achèvement complet du traitement. Ce sont donc seulement 3 insuccès de la méthode sur 1673 personnes traitées, soit 1 cas de mort sur 554 traités.

« En mettant même, ce qui serait illogique, au passif de la méthode, outre ces 3 cas, les 10 cas de mort dont je viens de parler, on aurait 13 cas de mort sur 1673, soit un cas de mort sur 128 personnes traitées. »

— Sur le spectre photographique d'Uranus. Note de M. W. Huggins.

— Sur le perfectionnement du graphophone. Note de M. C.-V. Riley.

« Le phonographe d'Edison, présenté vers la fin de 1877, fut le premier instrument pratique qui reproduisît les sons, bien que les principes eussent été déjà communiqués à l'Institut par Charles Cros, dans un pli cacheté, déposé le 30 avril 1877 et ouvert à la séance du 3 décembre 1877.

« Dans cette communication était exposée, pour la première fois, une méthode mécanique d'enregistrement et de reproduction de la parole au moyen de traces faites par un stylet, fixé à une membrane vibrante. Les idées de Cros ont été récemment mises en œuvre sur des bases plus pratiques par M. Emile Berliner dans son gramophone.

« Dans son instrument original, Edison avait recours à des impressions sur des feuilles d'étain.

« De nouvelles recherches furent exécutées par M. Charles Sumner Tainter, avec l'appui de la Compagnie du laboratoire Volta (Volta Laboratory Company), établie par le professeur A. Graham Bell, sur les fonds du prix Volta qui lui avait été décerné par le Gouvernement français.

« Au printemps de 1887, M. Tainter avait construit le graphophone complet, tel qu'il figure actuellement à l'Exposition. Sans parler de la merveilleuse simplicité et de la perfection du mécanisme, l'idée principale dans le graphophone est l'impression des vibrations sonores au moyen d'un stylet transmetteur qui pratique des entailles dans une composition analogue à la cire.

« En suivant les découvertes de Tainter, Edison adopta en grande partie la même méthode dans son phonographe perfectionné.

« Dans le graphophone, M. Tainter a eu en vue la simplicité, le bon marché, la facilité de manipulation et l'emploi pratique de l'enregistreur. Son but a été merveilleusement atteint. Toutefois, l'appareil de M. Tainter, tel qu'il est construit jusqu'à présent, présente diverses imperfections; ce sont : 1° le bruit de frottement ou gratte-

ment produit par le stylet reproducteur; 2° l'impossibilité d'employer différentes formes de transmetteurs pour obtenir les différents résultats que l'on désire; 3° la nécessité d'adapter des tubes aux oreilles quand on reproduit une dépêche; 4° la tendance des sons à se déformer, ce qui, en grande partie, provient de ce que le stylet reproducteur ne suit pas exactement tous les contours de la gravure, mais tend à sauter les parties plus profondes et dentées.

« Sous tous rapports, après deux années d'essais, M. John H. White, de Washington, a apporté des améliorations au graphophone en faisant usage d'appareils que j'ai construits d'après les principes acoustiques.

« Le chariot est fixé d'une façon permanente sur le tube qui contient la vis motrice, et est maintenu par une tige conductrice. La machine porte des appareils fixes de reproduction, mais des transmetteurs et reproducteurs de diverses formes peuvent aussi lui être aisément adaptés.

« Si l'on désire reproduire distinctement les sons délicats, on parle dans un tuyau transmetteur ayant un stylet attaché à un petit diaphragme de mica, et l'on reproduit les paroles par un tuyau acoustique et une pointe attachée à un petit diaphragme de baudruche; la pointe suit avec aisance chaque sinuosité du transmetteur. La gravure du transmetteur peut être rendue plus douce en humectant la cire avec de l'alcool. Un stylet plus simple, attaché à un diaphragme de caoutchouc, donne plus de force et convient mieux aux sons plus bas et plus sonores. Pour des sons plus forts qui doivent être reproduits sans l'emploi de tubes adaptés aux oreilles, on se sert d'un transmetteur avec un plus grand diaphragme de mica et d'un reproducteur avec un fort stylet attaché par une bande de caoutchouc à un diaphragme de mica à peu près de la même grandeur et monté de telle façon que les divers résonateurs soient facilement fixés; l'ensemble est ajusté à volonté par des mouvements de vis. »

— Observations de la planète (181) Eucharis, faites à l'équatorial ouest du jardin de l'Observatoire, par M. D. Egenitis, communiqué par M. Mouchez.

— M. Bouquet de la Grye dépose sur le bureau de l'Académie, pour la bibliothèque de l'Institut, 11 cartes publiées par le Service hydrographique de la marine pendant le mois de mai 1889.

— M. Bataille soumet au jugement de l'Académie la description d'un propulseur pour la navigation aérienne (renvoi à la commission des aérostats).

— Expériences sur les déversoirs inclinés. Note de M. H. Bazin, présentée par M. Boussinescq.

— Sur l'élargissement des raies spectrales des métaux. Note de M. Goux.

— Sur la limite entre la polarisation et l'électrolyse. Note de M. H. Pellat, présentée par M. Lippmann.

— Sur les phénomènes actino-électriques. Note de M. A. Stoletow, présentée par M. Mascart.

— Des inversions de polarité dans les machines série dynamos. Note de M. A. Witz.

— Étude sur la durée de l'éclair. Note de M. E.-L. Trouvelot, présentée par M. Mascart.

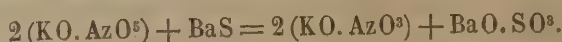
— Sur l'indice de réfraction de l'eau de mer. Note de MM. J.-L. Soret et Edouard Sarasin, présentée par M. A. Cornu.

— Recherches sur la dispersion dans les composés organiques. Note de MM. P. Barbier et L. Roux, présentée par M. Friedel.

— Sur un nouveau mode de préparation des nitrites alcalins. Note de M. G.-A. Leroy.

« On connaît différents modes de préparation des nitrites alcalins. Je citerai pour mémoire : la décomposition des nitrates de ces bases, par une chaleur ménagée; leur désoxygénation partielle par des corps parfaitement oxydables, tels que le graphite, le cuivre réduit, le plomb (voie sèche), la poudre de zinc, le plomb très divisé (voie humide), les sulfites alcalins, etc.

« Le nouveau mode de préparation que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie consiste à faire réagir, sur deux molécules du nitrate alcalin, une molécule de sulfure de baryum :



$$2(KO.AzO^5) + BaS = 2(KO.AzO^3) + BaO.SO^3.$$

« Le sulfure de baryum réduit en poudre fine est intimement mélangé au nitrate; on projette le mélange, en remuant constamment, dans une bassine de fer chauffée au rouge sombre. La réaction s'effectue avec incandescence. La masse saline résultante, traitée par l'eau, abandonne le nitrite formé. Le sulfate de baryum resté sur le filtre peut être de nouveau transformé en sulfure, d'après les procédés connus.

« La présence de fortes doses de sulfate barytique dans le sulfure employé modère utilement la réaction, en empêchant la décomposition trop instantanée du nitrate alcalin. »

— Sur l'action des diamines sur les diacétones. Note de M. Alphonse Combes, présentée par M. Friedel.

— Sur la tanghinine cristallisée extraite du tanghinia venenifera de Madagascar. Note de M. Arnaud, présentée par M. Friedel.

« Le tanguin, le célèbre poison judiciaire des Malgaches, a donné lieu à de nombreuses recherches et dissertations au point de vue historique, botanique et physiologique; mais jusqu'ici les études chimiques ayant pour but d'isoler et de définir la substance active sont restées sans résultat. Cependant on sait d'une façon positive que le principe toxique se trouve, pour ainsi dire, concentré dans l'amande du fruit du *Tanghinia venenifera* Poir, de la famille des Apocynées. Cette amande sert, du reste, exclusivement, à Madagascar, à la préparation du tanguin.

« Ces amandes renferment environ 75 pour 100 de matière grasse, de consistance butyreuse, qui ne peut être séparée facilement par simple pression, l'eau contenue dans l'amande formant une sorte d'émulsion qui rend impossible l'écoulement de la partie huileuse. Pour éliminer celle-ci, j'ai eu recours alors au sulfure de carbone, après toutefois m'être assuré que ce dissolvant ne s'emparaît pas du principe toxique, fait qui s'accorde très bien avec les observations antérieures constatant la parfaite innocuité de l'huile de tanguin.

« En traitant les amandes épuisées, au moyen du sulfure de carbone, par l'alcool concentré bouillant, on obtient par évaporation une substance cristallisée douée d'une grande toxicité.

« La *tanghinine* ainsi préparée est un poison cardiaque se rapprochant de la strophantine et de l'ouabaïne; elle diffère pourtant de ces deux dernières par une action convulsivante générale, ainsi qu'il résulte des expériences encore inédites du docteur Gley. »

— Cellulose colloïde soluble et insoluble; constitution du papier parchemin. Note de M. Ch.-Eugène Guignet.

« Comme cellulose presque pure, on peut prendre les filtres lavés aux acides chlorhydrique et fluorhydrique, si employés maintenant pour les analyses. Le coton cardé, de premier choix, peut aussi servir; mais les produits obtenus sont un peu grisâtres.

« Imprégnée d'acide sulfurique à 50° Baumé, la cellulose (préalablement séchée) se transforme en une masse transparente, gélatineuse, qui garde indéfiniment cet aspect, même en présence de l'excès d'acide, quand la température ne s'élève pas. A 100°, ou même au-dessous, la transformation en dextrine est très rapide.

« Traitée par l'eau et complètement lavée, la cellulose colloïde se dissout dans l'eau pure. Pour enlever facilement les dernières traces d'acide, il est avantageux de laver à l'alcool ordinaire, puis de sécher à une douce chaleur jusqu'à évaporation de l'alcool. En reprenant par l'eau, on a une liqueur d'aspect un peu laiteux, qui filtre aisément et ne laisse rien déposer, même par un repos de plusieurs jours.

« Soumise à l'ébullition, cette liqueur n'est pas altérée; la cellulose colloïde est même un peu plus soluble à chaud qu'à froid.

« Vue par transparence, la solution paraît d'un jaune orangé presque pur, à peine un peu *rabattu*. Dans le saccharimètre ordinaire, cette solution ne laisse point passer la lumière jaune.

« Un nouveau *compensateur*, réalisé par M. Laurent, permet d'éclairer le saccharimètre avec une lumière blanche très vive : par exemple avec une lampe à pétrole, dont la flamme plate est vue sur la tranche. Nous avons mis à profit cette ingénieuse disposition et nous avons pu constater que la solution de cellulose colloïde dévie le plan de polarisation d'environ trois quarts de degré *à droite*, pour un tube de 10 centimètres de longueur.

« Comme on l'observe en général pour les matières colloïdes, la solution de cellulose colloïde précipite par l'addition de fort petites quantités de matières étrangères : acides sulfurique, azotique, chlorure de sodium, sulfate de soude, acétate de plomb, etc. L'alcool, en quantité suffisante, détermine aussi la précipitation.

« La cellulose colloïde ne réduit pas le tartrate de cuivre et de soude. Elle n'est pas colorée par l'iode. Elle diffère d'ailleurs complètement des achroo-dextrines, car les solutions de ces dextrines ne sont pas précipitées par l'addition de petites quantités de sels étrangers, et notamment par l'acétate de plomb.

« Séchée sur un marbre enduit de vaseline et très bien essuyé, la cellulose colloïde se présente sous la forme de pellicules brillantes, demi-transparentes, qui se gonflent légèrement dans l'eau froide et s'y dissolvent complètement. On reproduit ainsi la liqueur laiteuse que donne le produit non desséché.

« Plongée pendant quelques instants dans l'acide sulfurique à 60° (ou même à 55°, si l'on prolonge un peu la durée de l'expérience), la cellulose colloïde devient insoluble dans l'eau. Il y a en même temps formation d'un peu de dextrine.

« La cellulose colloïde, bien desséchée, se change en cellulose nitrique dans les mêmes conditions que la cellulose ordinaire. Elle conserve à peu près le même aspect; elle paraît seulement un peu plus opaque.

« Les propriétés de la cellulose colloïde permettent d'expliquer diverses particularités de la fabrication du *papier-parchemin*, qui est devenu un produit industriel important.

« Certains *parchemins végétaux*, fort minces, abandonnent à l'eau bouillante de la cellulose colloïde. Au contraire, les papiers plus forts ne sont pas attaqués dans les mêmes conditions, sans doute parce qu'on a employé dans la fabrication un acide plus concentré. Il s'est produit de la cellulose colloïde, dans un cas comme dans l'autre; mais, dans le second cas, la cellulose colloïde est devenue insoluble.

« Le parchemin végétal représente, en quelque sorte, un tissu de cellulose ordinaire dont les pores ont été remplis par de la cellulose colloïde.

« C'est ce qu'on peut vérifier aisément en recouvrant de cellulose colloïde les deux faces d'un papier à filtre ordinaire, le faisant sécher lentement et le passant au laminoir entre deux feuilles de zinc poli, comme on fait pour le *satinage* du papier. Le produit ainsi obtenu ressemble tout à fait au parchemin végétal, satiné dans les mêmes conditions.

« Parmi les produits naturels étudiés jusqu'à présent, aucun ne se rapproche de la cellulose colloïde ; les matières pectiques, la gélose, etc., en diffèrent par les propriétés les plus essentielles. Ainsi les solutions de ces divers produits ne sont pas précipitées par l'addition de petites quantités de matières étrangères, comme la solution de cellulose colloïde. »

— Sur une nouvelle carte géologique de France au 1/500000e. Note de MM. G. Vasseur et L. Carez, présentée par M. Hébert.

— Sur la constitution du silurien dans la partie orientale du département de la Mayenne. Note de M. D.-P. Oehlert, présentée par M. Hébert.

— Sur de nouvelles empreintes problématiques boloniennes. Note de M. H. Boursault.

— Étude sur les croisements artificiels du blé. Note de MM. E. Gatellier, L. L'Hote et Schribaux.

« Il résulte d'expériences précédemment publiées sur la richesse en gluten du blé : 1° que cette richesse dépend aussi bien de la culture que de l'espèce de blé; 2° que l'on peut obtenir à la fois et gros rendement de blé et richesse en gluten, en cultivant convenablement certaines variétés.

« Mais la qualité du blé ne tient pas seulement à la richesse en gluten; d'autres considérations doivent intervenir, par exemple le rendement en farine, qui peut tenir à l'épaisseur de l'écorce.

« Nous nous sommes proposé de créer des espèces de blé réunissant pour le cultivateur les avantages de la grande production, de la qualité du grain, à tous les points de vue, et de la qualité de la paille. Nous avons cherché à obtenir ces variétés par le croisement artificiel d'espèces réputées productives avec d'autres ayant la réputation de fournir du grain de bonne qualité. »

— Sur les moyens de détruire les insectes hémiptères qui nuisent aux épis en formation du maïs et du blé. Note de M. Alexandre Laboulbène, présentée par M. Blanchard.

« En résumé, dit l'auteur, la destruction des insectes, faite dès leur apparition, continuée assidûment, constitue le meilleur moyen de préserver les récoltes des céréales des insectes hémiptères qui leur sont nuisibles. » — Cette destruction se fait en les prenant à pleines mains et les écrasant sous le pied, et les brûlant.

— Diplopie monoculaire. Note de M. C.-J.-A. Leroy, présentée par M. Brown-Séquard.

— Sur un nouveau bacille pyogène. Note de MM. Rietsch et Du Bourguet, présentée par M. Duclaux.

« L'un de nous, M. Du Bourguet, a eu l'occasion d'observer, à l'hôpital militaire turc de Beyrouth, trois cas de l'affection appelée *ulcère de l'Yémen*. Les auteurs attribuent cet ulcère à un bacille qui n'a pas encore été observé. Des cultures en ont été faites et ont causé la mort d'un lapin à qui l'on avait inoculé une goutte de cet ulcère. Les expériences continuent.

— Séance levée à 4 heures 3/4.

Séance du 24 juin. — M. le Ministre de l'Instruction publique envoie le décret qui approuve l'élection que l'Académie a faite de M. Armand Gautier, pour remplir, dans la section de chimie, la place laissée vacante par le décès de M. Chevreul.

Sur l'invitation de M. le Président, M. Arm. Gautier prend place parmi ses confrères.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie que le tome 30 du *Recueil des savants étrangers* est en distribution au Secrétariat.

— Sur l'état de la matière au voisinage du point critique, par MM. L. Cailletet et E. Colardeau.

— Sur la chaleur de formation des hypoazotites, par M. Berthelot.

— Réponse à la note de M. Van Tieghem, intitulée : « Sur le pédicule de la racine des Filicinées, » par M. A. Trécul.

— Restauration du squelette du *Dinoceras*. Note de M. Albert Gaudry.

« Il y a quelque temps, j'ai entretenu l'Académie des travaux du professeur Marsh sur les étonnantes créatures de l'éocène des montagnes Rocheuses auxquelles ce savant a donné le nom de *Dinocératidés*. M. Marsh a entrepris une restauration du squelette entier de l'un de ces animaux, le *Dinoceras mirabile*, et il en a envoyé un exemplaire au British Museum. Ayant vu le professeur Marsh au Congrès géologique international qui s'est tenu à Londres, je l'ai prié de nous donner aussi un exemplaire pour le Muséum de Paris. Il s'est empressé de satisfaire à ma demande.

« Quoique, jusqu'à présent, nous ayons mis seulement dans notre nouvelle galerie de paléontologie des pièces originales, nous venons d'y placer le modèle que nous devons à la générosité de M. Marsh, car le *Dinoceras* est une bête si différente des autres mammifères que, sans doute, tous les naturalistes voudront pouvoir l'examiner. J'en présente à l'Académie des photographies qui ont été faites par un des habiles préparateurs du Muséum, M. Fernand Delisle.

« Le *Dinoceras* a été le plus grand des mammifères terrestres dont on trouve les restes dans le tertiaire inférieur; il était muni de longues canines tranchantes et sa tête portait trois paires de cornes. Si ce qu'on a appelé *la lutte pour la vie* avait été la principale cause de la destruction ou de la survivance des êtres, le *Dinoceras*, qui a surpassé en grandeur tous ses contemporains et a été mieux armé qu'eux, aurait dû se perpétuer. Mais ce puissant roi des temps éocènes a eu un règne éphémère et semble être mort sans postérité. Dans mes études sur l'histoire du vieux monde, j'ai plus d'une fois remarqué que ce ne sont pas les créatures les mieux douées qui ont eu le plus de longévité. Lorsqu'un type est parvenu au summum de son développement et s'est épanoui dans toute sa force, toute sa magnificence, souvent il a disparu. Ce ne sont pas les rois des temps géologiques qui ont duré le plus longtemps : ce sont les êtres mixtes, à caractères peu saillants, petits, chétifs. »

— Sur les mastodontes trouvés à Tournan, dans le Gers, par M. Marty. Note de M. Albert Gaudry.

« De nombreuses pièces de mastodontes ont été découvertes par un naturaliste de Toulouse, M. Marty, dans le myocène moyen de Tournan (Gers); elles appartiennent au *Mastodon angustidens*. Le Muséum a pu acquérir les plus remarquables d'entre elles, grâce surtout à l'entremise d'un paléontologiste bien connu de l'Académie, M. Henry Filhol. »

— Recherches montrant que la mort par inhalation du poison que contient l'air expiré n'est pas activée par les émanations de vapeur provenant de l'urine et des matières fécales des animaux soumis à cette inhalation. Note de MM. Brown-Séquard et d'Arsonval.

— M. Darboux présente le tome 12 des œuvres de Lagrange. Ce volume contient la fin de la mécanique analytique, avec les notes de l'édition de M. Bertrand.

— M. le Secrétaire perpétuel présente, au nom des auteurs, MM. Mathieu et C. Morfaux, de Constantine, une brochure ayant pour titre : « Caractérisation des fuchsines dans les vins » et un appareil destiné au même but, qu'ils ont appelé : « Phanofuchsine ».

— Sur un développement en fraction continue. Note de M. E. Stieltjes, présentée par M. Hermite.

— Sur l'occlusion des gaz dans l'électrolyse du sulfate de cuivre. Note de M. A. Soret, présentée par M. Lippmann.

« Dans une note du 5 novembre 1888, j'ai brièvement indiqué qu'il existe certaines relations entre les quantités de gaz occlus dans le cuivre électrolytique et les conditions de *température* et d'*acidité* de l'électrolyte.

« De nouvelles recherches sur ce sujet m'ont conduit à des résultats plus précis qui peuvent jeter quelque jour sur la marche de l'électrolyse dans ce cas particulier. »

Suivent les nouvelles expériences d'où l'auteur termine ainsi :

« De ces résultats je conclus : 1° que le cuivre électrolytique ne renferme que deux gaz, dont l'un, l'hydrogène, est en plus forte proportion dans la plupart des cas (5/6 est une valeur moyenne acceptable), toujours quand l'électrolyte est acide; 2° que la fragilité des dépôts est corrélative de la présence de l'acide carbonique en excès. »

— Sur les combinaisons ammoniacales du ruthénium. Note de M. A. Joly, présentée par M. Troost.

« Une combinaison ammoniacale du ruthénium a été préparée par Claus en soumet-

tant à une ébullition prolongée en présence d'un excès d'ammoniaque la dissolution du chlorure rouge ammonique qu'il assimilait au chloroplatinate. A ce chlorure ammoniacal, Claus attribuait une composition analogue à celle du *chlorure de diplatinammonium* ou *chlorure de la première base de Reiset*, soit $(Ru.4AzH^3)Cl^2 + 3H^2O$.

« J'ai montré précédemment que la constitution des chlorures rouges du ruthénium était plus complexe; en particulier, le sel ammonique doit être formulé :



$$Ru.AzO.Cl^3.2AzH^4Cl.$$

« Il était intéressant de rechercher quelle pouvait être la réaction exercée par l'ammoniaque en excès sur une telle combinaison, afin de fixer la formule des chlorures de la base ammoniacale; de l'étude que j'en ai faite, il résulte que le chlorure et tous les corps qui en dérivent renferment un atome d'azote de plus que ne l'indiquait la formule de Claus, leur formule pouvant être écrite $Ru.AzO.OH.X^2(4AzH^3)$.

— Recherches sur les hypoazotites. Note de M. Maquenne.

— Sur la présence du sulfate de soude dans l'atmosphère et l'origine des poussières salines. Note de M. Marguerite-Delacharlonny.

« Dans une note récente (*Comptes rendus*, t. 108, p. 1113, du 27 mai), M. Parmentier explique la présence du sulfate de soude dans l'atmosphère par ce fait que ce composé, en présence des corps humides et poreux, cristallise de ses dissolutions en filaments très ténus que le moindre souffle peut emporter et répandre sur tous les corps.

« Nous avons signalé (*Comptes rendus*, t. 103, p. 1128) quelques faits qui peuvent donner de la présence du sulfate de soude dans l'atmosphère une explication plus générale et peut-être plus certaine.

« Nous avons indiqué en effet que des dissolutions salines s'évaporant au contact de l'air donnent toujours lieu à un entraînement du sel dissous; nous avons vérifié le fait pour plusieurs corps, entre autres pour le sulfate de fer et pour le carbonate de soude. Or, comme le dit M. Parmentier, on constate la présence du sulfate de soude dans la plupart des eaux minérales, maritimes ou fluviales. Ne doit-il pas en résulter que la simple évaporation à l'air libre de ces solutions doit être la cause de la présence du sulfate de soude dans l'air?

« Cette conclusion est contraire à celle de M. Parmentier, disant : « De ce qu'un « corps soluble existe dans les eaux et dans le sol, il ne résulte pas nécessairement « qu'il se trouve dans l'atmosphère. » Nous croyons au contraire que tout corps soluble contenu dans les eaux et dans le sol doit être entraîné par l'évaporation de sa dissolution et se trouver en petite quantité dans l'atmosphère.

« La réalité de cette affirmation a été démontrée dans tous les essais que nous avons exécutés, et plusieurs faits connus viennent à l'appui de cette affirmation.

« On a constaté industriellement cet entraînement des sels dans l'évaporation à basse température des vinasses; dans les laboratoires, on l'a observé dans l'évaporation des dissolutions de chlorure ferrique avant le point d'ébullition des liqueurs, etc. »

— Camphre et bornéol de romarin. Nouvelle méthode de séparation du camphre et du bornéol. Note de M. A. Haller, présentée par M. Friedel.

— Sur la formation des stolons chez les syllidiens. Note de M. G. Pruvot, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

—La chlorophyle chez les animaux. Note de M. P.-A. Dangeard, présentée par M. Duchartre.

— Sur la faune malacologique extramarine de l'Europe arctique. Note de M. Westerlund, présentée par M. Milne-Edwards.

— Sur la rectification de l'alcool. Note de M. E. Sorel, présentée par M. Schlœsing. (3e note.)

— Étude sur les croisements artificiels du blé. Note de M. E. Gatellier, L. L'Hoste et Schribaux.

— Sur la possibilité de communiquer le bouquet d'un vin de qualité à un vin commun, en changeant la levure qui le fait fermenter. Note de M. A. Rommier.

« M. Pasteur a dit dans ses *Essais sur le vin :* « La bière qui a fermenté avec la « levure de vin sent le vin. » De même un vin ou plutôt une piquette de raisin sec qui a fermenté avec la levure de bière sent la bière. Il est reconnu que les levures sécrètent pendant la fermentation des principes odorants particuliers à chacune d'elles.

« Parmi les levures de vin, la principale, celle qui a reçu les noms de *saccharomices ellipsoïdeus*, de *levure ellipsoïdale* et de *levure elliptique*, a été longtemps considérée comme une levure unique; on la différencie actuellement suivant le parfum qu'elle communique aux liquides qu'elle fait fermenter et qui rappelle l'odeur du vin d'où la levure dérive. Il suit de là qu'il y aurait presque autant de levures ellipsoïdales qu'il y a de crus et de variétés de vignes et qu'il suffirait de changer le ferment d'un vin pour en modifier le bouquet.

« Les choses peuvent se passer ainsi dans un laboratoire, quand on opère sur de petites quantités de jus de raisin ou un autre liquide approprié, filtré à clair, stérilisé par la chaleur et ensemencé avec une levure étrangère; mais, dans la pratique, il n'est guère facile de soumettre à l'action de la chaleur du raisin écrasé sans l'altérer sensiblement; on risque, dans ce traitement, de lui donner un *goût de cuit* et d'en modifier profondément la matière colorante.

« Mais la stérilisation est une opération à laquelle, dans certains cas, on peut ne pas avoir recours; ainsi j'ai reconnu que les levures de vin en activité se multiplient, par une température basse, en moins de temps que les spores des levures et celles des moisissures qui se trouvent sur la pellicule du raisin ne mettent à germer. Si donc l'on introduit une levure active dans une vendange au commencement du foulage, elle se développe rapidement, envahit bientôt toute la cuve et paralyse la germination des levures naturelles. Il se produit le même fait que lorsqu'on sème dans un champ plusieurs espèces de graines : celle qui germe et se développe la première étouffe bientôt toutes les autres. Mais si la température de la cuve vient à s'élever au-dessus de 21° à 22°, ce qui arrive le plus souvent, les spores des levures naturelles germent alors rapidement et se multiplient parallèlement à la levure ajoutée.

« D'après ces explications, on pouvait être assuré qu'en introduisant une levure étrangère en activité, dans une vendange, au commencement de la mise en cuve et par une température basse, cette levure s'emparerait de la fermentation et communiquerait au vin les principes aromatiques qui la distinguent de ses congénères. Mais il restait à déterminer si, en opérant à une température supérieure à 22°, lorsque les deux levures marchent parallèlement, au prorata de leurs doses initiales, la levure étrangère posséderait encore assez de force pour modifier le bouquet du vin.

« Ces expériences, qui ont eu lieu comparativement, ont été faites l'été dernier sur du chasselas du midi de la France. Ce raisin fournit, comme on le sait, un vin plat, presque sans bouquet, dosant environ 8 pour 100 d'alcool. On a fait réagir sur ce raisin trois levures ellipsoïdales extraites des grands vins blancs de la Champagne, des grands vins rouges de la Côte-d'Or et des vins blancs de Buxy, de la côte de Chalon-sur-Saône.

« Le raisin égrappé, afin d'en séparer les râfles, et mis dans de grandes terrines, a été écrasé, après l'avoir arrosé avec un peu d'une culture d'une des trois levures ci-dessus désignées : Champagne, Côte-d'Or ou Buxy. On l'a ensuite introduit dans de grands flacons à deux tubulures, dont l'une supérieure était surmontée d'un tube abducteur plongeant dans l'eau, et l'autre inférieure était munie d'un robinet destiné au tirage du vin.

« Cette disposition était semblable à celle des cuves du Bordelais, dont le couvercle possède une fermeture hydraulique qui permet le dégagement du gaz acide carbonique et préserve le marc du contact de l'air. Une quatrième expérience qui pouvait servir de témoin a été faite avec du chasselas de serre, ne contenant pas de ferment, suivant l'observation de M. Pasteur. On l'a ensemencé avec la levure de champagne.

« Ces expériences ont été mises en train le 8 août, par une température élevée, qui s'est maintenue les jours suivants entre 22 et 28°. Au bout de dix-huit heures, la fermentation en était déjà tumultueuse; elle a duré jusqu'au 18 août, pour les trois premières expériences, et s'est prolongée jusqu'au 21 août pour celle qui a été faite avec le chasselas de serre. La fermentation de ce raisin ayant eu lieu seulement avec la levure ajoutée, sa plus longue durée indiquerait la part qui revient dans les autres expériences à chacune des levures.

« Le troisième jour de la fermentation, on a mis dans ces cuves une quantité de sucre calculée de manière à en élever le titre alcoolique de 8 à 13 pour 100 environ, titre inférieur à la plupart des vins de qualité. Lorsqu'on introduit du sucre dans une cuve, dès la mise en train, on doit craindre que l'inversion qui en résulte ne nuise à la reproduction des levures et ne rende la fermentation incomplète, surtout si le titre du vin doit s'élever au-dessus de 12 pour 100 d'alcool.

« Lorsque la fermentation de ces vins a été entièrement terminée, on les a tirés et on les a introduits pendant quelques jours dans de grands flacons bien remplis, où ils se sont éclaircis; enfin on les a mis en bouteilles. Actuellement, ces vins sont bien aromatisés; ceux qui ont fermenté avec la levure de champagne ont un bouquet prononcé de vin de Champagne; ceux qui ont été faits avec les levures de la Côte-d'Or et de Buxy possèdent des parfums qui rappellent ceux des vins de ces régions. »

— Hauteur moyenne des continents et profondeur moyenne des mers. Note de M. A. de Tillo, présentée par M. Daubrée.

« Après des recherches minutieuses (1), j'ai trouvé que les données numériques admises jusqu'à présent par les divers auteurs doivent être modifiées.

« Prenant en considération un plus grand nombre de données hypsométriques et bathométriques, je crois avoir trouvé des chiffres plus rapprochés de la vérité.

« Voici les principaux résultats :

	Mètres.
Hauteur moyenne de tous les continents au-dessus de la mer	693
— dans l'hémisphère boréal	713
— dans l'hémisphère austral	634
— Europe	317
— Asie	957
— Afrique	612
— Amérique du Nord	622
— Amérique du Sud	617
— Australie	240
Profondeur moyenne de toutes les mers	3803
— Océan Pacifique	4380
— Océan Atlantique	4022
— Océan Indien	3674
— Mers septentrionales	3627
— Mers méridionales	3927

— M. J. Ossipoff adresse une note « Sur la chaleur de combustion de deux acides diméthylsucciniques isomériques ».

A 4 heures trois quarts, l'Académie se forme en comité secret.

La séance est levée à 5 heures.

Séance du 1er juillet. — Sur une coulée de verre fondu provenant de la perforation accidentelle d'un fourneau de verrerie, par M. F. Fouqué.

« Il y a quelques mois, dans l'une de nos principales verreries françaises, un four à bassin de 24 mètres de longueur, 6 mètres de largeur et $1^m,20$ de hauteur, contenant

(1) L'exposé de ces recherches est imprimé dans le *Bulletin de la Société de géographie de Russie* du 8 décembre 1888.

une masse de verre fondu d'environ 400,000 kilogrammes, s'est inopinément perforé. J'ai l'honneur de transmettre à l'Académie les détails de cet accident, qui m'ont été communiqués par M. Appert, directeur de la verrerie de Clichy-la-Garenne, et d'appeler son attention sur la comparaison entre la coulée du verre qui s'est formée ainsi et les épanchements des laves volcaniques.

« L'appareil contenant le verre fondu était chauffé à l'aide du gaz provenant de gazogènes et soufflé au moyen d'injections de vapeur d'eau. La température de fusion, estimée près d'un brûleur à l'aide d'une boule de platine projetée dans un calorimètre à eau, a été trouvée de 2100° à 2200° centigrades; cependant, d'après M. Appert, dans des conditions identiques, le pyromètre thermo-électrique de M. Le Chatelier indique seulement une température de 1600° à 1800°.

« Le verre fondu était composé de :

Silice	73.7
Soude	11.7
Chaux	14.6
	100.0

« Le verre en question contient en outre des traces de magnésie et de fer. Le calcaire employé à sa production, quoique considéré par le fabricant comme très pur, est néanmoins la source de ces éléments accessoires.

« La perforation, cause de l'accident, a eu lieu au niveau de la ligne de flottaison. La paroi du bassin, formée par des blocs de terre cuite, avait une épaisseur de 35 centimètres; le fourneau fonctionnait depuis quatre mois avec des charges renouvelées partiellement toutes les vingt-quatre heures, lorsque l'un des blocs, qui était défectueux, s'est montré creusé d'un orifice en forme d'entonnoir, dont la petite ouverture était du côté extérieur. Par ce trou, le verre fondu a jailli et s'est écoulé dans les caves de l'usine.

« Comme dans les coulées volcaniques, le verre s'est figé à sa surface et le long des parois du conduit d'écoulement, de manière à former une gaine dans laquelle la matière fondue continuait à progresser de telle sorte que sa progression ne se manifestait que vers la partie terminale de la coulée, dans la cour de l'usine, à environ 25 mètres du four. Là il s'est fait une accumulation formant une sorte de petit monticule arrondi, ridé à sa surface dans le sens de l'écoulement. Le premier orifice a rejeté environ 70,000 kilogrammes de matière fondue. Le second, provenant d'une seconde ouverture pratiquée par précaution sur un autre flanc du bassin, en a fourni 180,000. — L'écoulement a duré de midi à 5 heures 30 du soir. »

Suit la description de la masse examinée au microscope. L'auteur termine ainsi :

« La coulée vitreuse dont nous venons de donner la description diffère essentiellement des coulées de lave volcanique par l'absence de bulles dans le voisinage de ses surfaces et par sa structure intime. Elle présente en effet son maximum de cristallinité, non pas dans sa partie centrale comme les coulées volcaniques, mais dans ses salbandes.

« On n'observe aucune trace de fluidalité. La structure sphérolithique indique une cristallisation opérée dans des conditions de tranquillité très prononcées.

« Les différences observées entre la coulée vitreuse en question et les coulées volcaniques doivent être principalement attribuées à la diversité de composition chimique du magma initial des unes et des autres; la wollastonite qui caractérise la coulée vitreuse se consolidant dans des conditions très différentes de celles qui sont propres aux feldspaths et aux bisilicates ferro-magnésiens des secondes. »

— Parallèle de la méthode thermo-chimique et de la méthode des coupes, par M. Sappey (voir le premier mémoire de l'auteur dans les comptes rendus du 17 juin et qui a pour objet l'étude de la structure intime des tissus et des organes).

— Sur la durée de l'éclair. Lettre de M. Daniel Colladon à M. Mascart.

« Voulez-vous me permettre une petite réclamation à l'occasion de la note que vous

avez présentée dans la séance du 17 du courant, sur des expériences de M. E.-L. Trouvelot, qui prouvent que l'éclair n'a pas l'instantanéité qu'on lui attribue généralement. A l'appui de cette assertion, M. Trouvelot reproduit une photographie obtenue pendant l'orage du 22 juillet 1888, et il ajoute :

« Cette manière si simple d'expliquer le phénomène souleva des objections de la « part de plusieurs savants fort distingués; mais, comme j'avais en main des faits pal- « pables, j'ai préféré laisser parler ces faits, convaincu qu'ils sont sans réplique, etc. »

« M. Trouvelot a donc réalisé, en 1888, une expérience que j'avais clairement indiquée à l'Académie des sciences en avril 1886, et il l'a fait sans connaître mon antériorité; c'est un fait qu'il est bon de constater. Mais il faut constater aussi :

« 1° Que j'avais déjà indiqué depuis neuf ans que les éclairs dans les temps orageux doivent être quelquefois des éclairs qui ne sont pas instantanés, et je l'avais démontré en disant que, pour les arbres agités par le vent, on peut parfois bien distinguer le sens dans lequel ces arbres sont agités; ou que, si l'on voit passer un train de chemin de fer dans cet instant, le train paraît se mouvoir pendant une certaine fraction de seconde; j'ai ajouté que si plusieurs personnes observent ces éclairs exceptionnels et qu'elles écrivent leurs impressions d'une façon indépendante, toutes généralement indiqueront un sens identique pour la marche de cet éclair exceptionnel;

« 2° Qu'au mois d'avril 1886 j'avais ajouté d'autres considérations à l'appui.

« J'avais dit que M. Louis Dufour, professeur de physique à Lausanne, qui possédait une croix blanche sur un fond noir, laquelle pouvait tourner à près de 100 tours par seconde, avait fait à ma demande des expériences sur ces différents éclairs que je classais ainsi : (*a*) les instantanés; (*b*) ceux qui se succèdent rapidement; (*c*) les éclairs qui ne sont pas absolument instantanés. Enfin j'avais indiqué de la manière la plus nette, en 1886, l'expérience dont M. Trouvelot reconnaît qu'il n'a eu l'idée qu'en 1888. »

— Note de M. Cornu accompagnant la présentation d'un ouvrage de M. Ch.-Ed. Guillaume, intitulé : « Traité pratique de la thermométrie de précision ».

« Le *Traité pratique de la thermométrie de précision* de M. Ch.-Ed. Guillaume résume les travaux qui ont conduit à un résultat si important. L'auteur, dont les travaux personnels ont contribué largement à l'œuvre commune du Bureau des longitudes, décrit minutieusement les précautions à prendre, les méthodes à suivre pour atteindre la plus haute précision en thermométrie. Des exemples numériques nombreux et la description de tous les appareils accessoires (baromètre, thermomètre à gaz, comparateurs, dilatomètre, etc.) donnent à ce livre un caractère pratique qui sera vivement apprécié des physiciens, souvent arrêtés jusqu'ici par la mesure exacte des températures dans les expériences de précision. »

— M. Mouchez présente un volume des *Annales de l'Observatoire de Paris*, observations de 1883, et explique la cause du retard de cette publication. Le volume de 1883 est presque le double des volumes ordinaires.

— M. Levasseur fait hommage à l'Académie du tome 1er d'un ouvrage qu'il vient de publier sous le titre : « La population française. Histoire de la population avant 1789 et démographie de la France comparée à celle des autres nations au XIXe siècle, précédée d'une introduction sur la statistique. »

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant pour la section d'Économie rurale, en remplacement de feu M. Martins.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 45 :

M. Arloing obtient.	40 suffrages.
M. Gayon	3 —
M. Raulin	2 —

M. Arloing, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

— Sur un appareil nouveau pour les recherches zoologiques et biologiques dans des profondeurs déterminées de la mer, par le prince Albert de Monaco.

— M. E. François soumet au jugement de l'Académie un projet de propulseur pour les aérostats.

— M. Bouquet de la Grye dépose sur le bureau de l'Académie, pour la bibliothèque de l'Institut, les cartes et ouvrages nouvellement publiés par le service hydrographique de la marine.

— Sur l'emploi du collimateur zénithal de M. Faye pour la mesure de la flexion du cercle de Gambey. Note de M. Périgaud, présentée par M. Mouchez.

— Influence de la température sur les propriétés mécaniques des métaux. Note de M. André Le Chatelier, présentée par M. Daubrée.

« Les propriétés mécaniques des métaux aux températures auxquelles ils se trouvent exposés dans diverses applications industrielles, en particulier dans les chaudières, sont restées jusqu'ici peu connues. J'ai entrepris cette étude pour le fer et l'acier et l'ai étendue à un certain nombre de métaux et d'alliages.

« Le procédé employé est le suivant : le métal est essayé à l'état de fil recuit de $0^{mm},6$ de diamètre environ. Le fil est chauffé horizontalement, sur une longueur de 15 centimètres, dans un tube de laiton épais (4 millimètres). Cette épaisseur est destinée à répartir plus uniformément la température. La traction se fait par l'intermédiaire d'un fil résistant qui, après renvoi sur poulie, supporte un récipient où l'on fait couler de l'eau d'un réservoir à niveau constant; ce fil porte également un index pour la mesure des allongements.

« Ce procédé remplit les conditions suivantes : 1° emploi d'échantillons identiques comme calibrage et composition chimique; un fil de $0^{mm},6$ peut en effet être considéré comme ayant une composition constante sur une grande longueur; 2° chauffage suffisamment uniforme; 3° mise en charge continue, sans chocs et avec une vitesse constante et que l'on peut régler à volonté.

« En dehors du fer et de l'acier, les essais ont porté sur les métaux suivants : cuivre, zinc, aluminium, argent pur, nickel, bronze d'aluminium (Cu, 90 pour 100; Al, 10 pour 100), alliage de cuivre, fer et nickel (Cu, 63 pour 100; Ni, 34 pour 100; Fe, 3 pour 100).

« Les résultats de ces essais montrent que les propriétés mécaniques de ces métaux se modifient graduellement avec la température.

« La charge par millimètre carré nécessaire pour produire la rupture en un temps assez court (30 minutes au maximum) décroît quand la température croît, et les allongements produits par une même charge (inférieure à la charge de rupture) appliquée avec une même vitesse, vont en croissant avec la température. L'influence de la vitesse de mise en charge sur les allongements est d'ailleurs peu sensible. »

Suivent les déterminations de l'auteur.

— Sur les malonates de baryte. Note de M. Massol.

— Sur les acétates et benzoates de camphols actifs et racémiques. Sur un mode de préparation d'un bornéol droit pur, identique au bornéol de dryobalanops. Note de M. A. Haller, présentée par M. Friedel.

— Observations relatives à la montée de l'anguille sur les côtes de France. Note de M. Léon Vaillant.

— Le régime de la sardine en 1888 sur la côte bretonne, par M. Georges Pouchet.

— Sur les écailles et les glandes calcaires épidermiques des *globulariées* et des *sélaginées*. Note de M. Edouard Heckel, présentée par M. Duchartre.

— Sur une venue de granulité à riebeckite de Corse. Note de M. Urbain Le Verrier, présentée par M. Fouqué.

—Sur une roche à amphibole sodique (riebeckite), astrophyllite, pyrochlore et zircon du Colorado. Note de M. A. Lacroix, présentée par M. Fouqué.

— Sur les feuilles de lepidodendron. Note de M. B. Renault, présentée par M. Duchartre.

— Les stations quaternaires des environs de Lorrez-le-Bocage (Seine-et-Marne). Note de M. Armand Viré.

« Ces stations, au nombre d'une dizaine et distantes de Paris d'environ vingt-cinq lieues, se trouvent chacune sur un prolongement du plateau qui s'avance entre la vallée du Lunain, affluent du Loing, et un petit ravinement qui découpe plus ou moins profondément le sol.

« J'y ai ramassé plusieurs milliers de pièces. On y rencontre, mélangés, différents types d'instruments et d'armes de silex.

« La station la plus remarquable est située aux portes du village actuel de Lorrez-le-Bocage, au lieu dit *les Pierrières;* j'y ai reconnu un atelier complet de tailleur de silex. Quelques flèches finement travaillées, une flèche taillée dans un débris de hache polie, des scies, des casse-tête, des percuteurs et plusieurs centaines de nucléi sont les principaux objets que j'y ai trouvés. » Etc., etc.

— MM. L. Gatellier, L. L'Hote et Schribaux adressent une troisième note « Sur les croisements artificiels du blé ». Rien au *Compte rendu*. Le robinet a été fermé.

La séance est levée à 4 heures 1/2.

Séance du 8 juillet. — Sur deux appareils nouveaux de mécanique; par MM. G. Darboux et G. Kœnigs.

— M. Levasseur met sous les yeux de l'Académie une des figures extraites de son ouvrage sur *La population française*, dont il a présenté le premier volume à la séance précédente.

— Remarque sur les transmissions à grande vitesse. Mémoire de M. H. Léauté, présenté par M. Sarran.

— Relations entre les structures de l'écorce terrestre d'une contrée donnée et les mouvements seismiques. Note de M.-A.-F. Noguès.

— M. Levat adresse les résultats de ses expériences sur la trempe de l'acier. (Renvoi à la section de chimie.)

— M. Renard adresse, de Lille, un mémoire sur l'absorption de l'eau, des substances salines, des venins ou des virus par la peau. (Renvoi à la section de médecine.)

— M. Marmier adresse, par l'entremise du ministre de l'instruction publique, un mémoire relatif à un projet d'expériences sur l'électricité atmosphérique. (Renvoi à l'examen de M. Mascart.)

— Le Comité d'organisation du congrès international d'hydrologie et de climatologie, informe l'Académie que la deuxième session de ce congrès s'ouvrira à Paris, le jeudi 3 octobre prochain. Les séances et les excursions auront lieu du 3 au 20 octobre.

— Influence de la température sur les propriétés mécaniques du fer et de l'acier. Note de M. André Le Chatelier, présentée par M. Daubrée.

— Sur la solubilité du gaz acide carbonique dans le chloroforme. Note de M. Voukoloff, présentée par M. Troost.

— Sur la solidification de l'acide azoteux. Note de M. Fl. Birhans, présentée par M. Troost. En cherchant à solidifier l'acide azoteux *anhydre*, j'ai constaté qu'il faut arriver à une température de — 50° à — 54° obtenue par l'évaporation du chlorure de méthyle, activée à l'aide d'un courant d'air sec.

— Sur les cobaltites de baryte et sur l'existence d'un bioxyde de cobalt à fonction acide. Note de M. G. Rousseau, présentée par M. Troost.

« Existe-t-il un bioxyde de cobalt comparable au bioxyde de manganèse et capable comme celui-ci de s'unir aux bases ? Le parallélisme des oxydes inférieurs de ces deux métaux rend cette supposition vraisemblable. On sait d'ailleurs que l'oxyde de cobalt,

fondu avec la potasse caustique, donne des cristaux dont la compositlon est exprimée par la formule :



$$3\,Co^3O^5,KO + 3HO \text{ (Schwarzenberg),}$$

et dans lesquels H. Rose admettait que l'oyyde Co^3O^5 est à l'état de :



$$2\,CoO^2 + CoO.$$

« Mes recherches antérieures sur les manganites avaient montré que les manganites alcalino-terreux possèdent une constitution beaucoup moins complexe que les sels alcalins correspondants. Par analogie, j'ai pensé que, si l'on réussissait à combiner le bioxyde de cobalt hypothétique avec une terre alcaline telle que la baryte, les composés résultants présenteraient un rapport simple entre l'acide et la base. Je suis parvenu à réaliser la formation de ce cobaltite à l'aide d'une méthode *par déplacement*, qui consiste à chauffer le sesquioxyde de cobalt dans un mélange de baryte caustique et de chlorure de baryum. On peut en effet assimiler le sesquioxyde Co^2O^3 à un oxyde salin CoO^2, CoO, dans lequel le protoxyde de cobalt est remplaçable par une base plus puissante, telle que la baryte. »

Suivent les expériences de l'auteur pour réaliser ses conceptions.

« En résumé, dit-il, les expériences qui précèdent mettent en évidence l'existence d'un acide cobalteux analogue à l'acide manganeux, mais plus faible que celui-ci. Le maximum de stabilité du manganite de baryte paraît situé au voisinage de 1100°. Aux températures inférieures ou supérieures, ce composé se dissocie, à la façon des hydrocarbures chauffés au point où ils éprouvent un commencement de décomposition, en se transformant en agrégats plus complexes ; puis il finit à la longue par se résoudre en ses éléments.

« Je me propose d'étendre la méthode qui fait l'objet de cette note aux oxydes de quelques métaux de la famille du fer (1). »

— Sur un oxybromure de cuivre, analogue à l'atacamite.

« M. Berthelot a observé que, lorsqu'on abandonne au contact de l'air une solution limpide de chlorure cuivreux dans le chlorure cuivrique, elle se trouble rapidement et il se forme un précipité verdâtre d'oxychlorure, probablement identique à l'atacamite.

« La même réaction se produit quand on substitue comme dissolvant, au chlorure cuivrique, les chlorures d'ammonium, de sodium et de potassium. Avec ces deux derniers, on obtient, quand la solution a été saturée à chaud de chlorure cuivreux, une poudre cristalline, qui à l'analyse fournit les nombres correspondant à la formule de l'atacamite $CuCl, 3\,CuO, 4\,HO$.

« J'ai essayé si, en partant des bromures correspondants, il ne se produirait pas un oxybromure.

« *Oxybromure cuivrique.* — Une solution de bromure de potassium, saturée à chaud de bromure cuivreux, laisse déposer, quand on l'abandonne au contact de l'air, un précipité qui, après décantation du liquide surnageant et plusieurs lavages avec une solution de bromure de potassium, se présente sous forme de petits cristaux très nets et d'apparence quadratique.

« Ce corps, d'un vert foncé, est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les acides étendus et l'ammoniaque ; il répond à la formule $CuBr, 3\,CuO, 3\,HO$. »

— Sur de nouveaux dérivés du camphre. Note de M. Haller, présentée par M. Friedel.

— Sur des acides dioxyphosphiniques. Note de M. J. Ville, présentée par M. Friedel.

« Dans une précédente note, présentée à l'Académie (*Comptes rendus*, t. CVII, p. 659), j'ai montré que l'aldéhyde benzoïque, sous l'influence de la chaleur, s'unit directement

---

(1) Ce travail a été fait au laboratoire d'enseignement et de recherches de la Sorbonne.

à l'acide hypophosphoreux pour donner un acide trivalent et monobasique, l'acide dioxybenzylphosphinique. Cette propriété n'est pas spéciale à l'aldéhyde benzoïque. J'ai constaté que d'autres aldéhydes se comportent de même; quand on les chauffe pendant plusieurs heures au bain-marie avec l'acide hypophosphoreux, dans une atmosphère de gaz carbonique, elles s'unissent directement à cet acide et donnent des produits de même constitution que le dérivé benzoïque, des *acides dioxyphosphiniques*. J'indique, dans cette note, les nouvelles combinaisons ainsi réalisées. »

— Sur les troubles de la vue survenus à la suite de l'observation microscopique. Note de M. J.-J. Landerer, présentée par M. Janssen.

— Les os longs des grands singes. Note de M. Etienne Rollet, présentée par M. Verneuil.

— Sur l'évolution initiale des feuillets blastodermiques chez les crustacés isopodes (*Asellus aquaticus*, etc., et *Porcellio Scaber*, etc.). Note de M. Louis Roulé, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur une galle produite chez le *Typhlocyba rosæ*, par une larve d'hyménoptère. Note de M. A. Giard.

— Recherches sur la pourpre produite par le *Purpura lapillus*. Note de M. Auguste Letellier, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

« Les Bretons, au dire de Bède, le vieux moine anglo-saxon qui vivait au VIIe siècle, connaissaient l'art de teindre en pourpre.

« On peut penser qu'ils l'avaient appris des Phéniciens qui entretenaient avec eux des relations suivies, et l'on ne saurait douter qu'ils tiraient leur pourpre du *Purpura lapillus*, qui est excessivement commun sur toutes les côtes rocheuses de la Bretagne; peut-être aussi utilisaient-ils le *Murex erinaceus*, qui fournit une couleur tout aussi belle, mais qui est moins commun. Il y a trente ans, dans un mémoire imprimé dans les *Annales des Sciences naturelles*, M. de Lacaze-Duthiers, qui m'a engagé à reprendre l'étude de la pourpre, montrait que cette matière colorante est fournie par une bandelette blanc jaunâtre qui longe le rectum et dont il fixait alors exactement le lieu anatomique. Il a démontré que cette matière ne devient rouge violet qu'après avoir été exposée aux rayons du soleil, et cela en faisant des photographies avec elle. Voici les observations nouvelles que j'ai pu ajouter à celles qu'il avait antérieurement faites.

« La bandelette purpurigène est, chez le *Purpura lapillus*, constituée par un épithélium sécréteur formé de cellules ciliées, à protoplasme presque incolore ou jaune chlore, ayant leur noyau très près de la base d'insertion. Toutes les cellules ne sécrètent pas les matières qui donnent la pourpre, beaucoup ne produisent que du mucus; c'est le cas notamment des cellules de cette partie de la bandelette qui ne longe plus la glande anale et qui est la plus profondément située; aussi, quand on casse la coquille et qu'on expose l'animal, vivant ou mort, à la lumière, elle ne se colore jamais en violet pourpre. Les cellules les plus voisines de la glande anale se colorent les premières, les autres deviennent pourpres à leur tour et la coloration finit par s'étendre aux cellules de cette même glande anale et à celles du tissu conjonctif du manteau. Mais seules les cellules sécrétantes renferment des cristaux de pourpre; les autres cellules ont uniquement leur protoplasme coloré en rouge plus ou moins violet, et l'on est en droit d'y voir un phénomène de diffusion de la matière colorante. La même explication paraît difficilement admissible pour les cellules de l'épithélium rectal, dont un grand nombre contiennent de nombreux cristaux bleus quand on tue l'animal par le bichlorure de mercure : cet épithélium sécrète au moins un des trois corps qui, insolés, donnent la pourpre.

« La poupre est en effet produite par trois substances : l'une d'elles est jaune et non photogénique, les deux autres virent rapidement au bleu et au rouge carmin sous l'influence des rayons du soleil.

« La substance jaune cristallise en prismes obliques à quatre faces ou plus généra-

lement en tables losangiques très minces, assez semblables à des cristaux d'acide urique, mais appartenant au système triclinique. Cette substance est soluble dans la potasse caustique et elle peut en être précipitée par un acide faible, sans changement dans la forme de ses cristaux.

« Les deux substances photogéniques sont l'une vert-pomme et l'autre vert cendré. Les cristaux de la première ont l'aspect de la fuchsine; la lumière les altère avec une grande rapidité et ils deviennent opaques en virant au bleu foncé. Ils appartiennent au système clinorhombique. L'eau les dissout difficilement, mais le chloroforme et surtout l'essence de pétrole les dissolvent facilement.

« Le troisième corps, photogénique comme le précédent, constitue des amas de cristaux, incolores si on les prend isolément, mais vert cendré si on les considère en masse. Des mesures faites avec soin ont montré que ces cristaux prismatiques appartiennent au système orthorhombique. Ils sont relativement assez soluble dans l'eau, ce qui explique la diffusion de la couleur rouge dans les cellules du manteau, car ils deviennent rouge plus ou moins violet ou carmin à la lumière, suivant leur état de pureté.

« Pour préparer même une très faible quantité de ces trois corps, il faut détacher la bandelette de plusieurs centaines de *Purpura*, les dessécher à la température ordinaire, dans le vide et sur l'acide sulfurique, pulvériser la matière bien desséchée, la traiter par l'éther, laisser évaporer, reprendre le résidu cristallin par la potasse, qui dissout les graisses et la matière jaune et filtrer. La liqueur additionnée d'acide acétique abandonne les cristaux jaunes. Quant au résidu vert resté sur filtre, on le traite par le chloroforme, qui dissout plus rapidement les cristaux vert cendré que les cristaux vert pomme, ou bien par l'essence de pétrole qui dissout, au contraire, ces derniers cristaux plus facilement que les autres. Toutes ces opérations doivent être faites dans l'obscurité.

« Une fois formée, la pourpre est une poudre impalpable, totalement insoluble dans les dissolvants ordinaires; l'acide azotique, l'eau de chlore la détruisent; l'acide sulfurique la transforme en une substance vert émeraude, et, si l'on ajoute alors de l'eau, en un liquide bleu indigo; mais à la longue la matière se carbonise.

« L'action sur la matière de la pourpre en suspension dans le chloroforme est très remarquable: elle éteint les rayons rouges les moins réfrangibles, absorbe le jaune, la partie la plus réfrangible du bleu, tout l'indigo et tout le violet. On a un spectre continu cependant, formé d'une bande rouge orangé sale contiguë, par irradiation, avec une large bande verte bordée de bleu. Le jaune est si bien absorbé qu'on ne peut l'apercevoir, même en mettant la flamme de l'alcool salé en regard de la fente du collimateur; exprimées en millionièmes de millimètre, il n'y a à passer que les radiations comprises entre 720 et 613, 535 et 490.

« Quand on met la solution chloroformée des substances purpurigènes dans des tubes placés sur le trajet des diverses radiations du spectre fourni par l'arc voltaïque et un prisme de flint au minimum, on observe que les rayons bleus les moins réfrangibles et les rayons verts sont sans action, que les rayons rouges et infra-rouges sont au contraire très actifs, plus actifs même dans les conditions de l'expérience que les rayons violets et ultra-violets. Je vérifierai si ce fait anomal tient aux proportions relatives des deux substances photogéniques dissoutes et à l'action spéciale que les rayons rouges ou violets peuvent avoir sur chacun d'eux.

« N'ayant pu jusqu'à ce jour réunir une quantité suffisante de matière pour faire une analyse des corps qui donnent la pourpre, il m'est impossible de dire, avec une certitude absolue, la nature du phénomène qui se passe sous l'influence de la lumière directe ou diffuse; mais les expériences suivantes laissent à penser que c'est, contrairement à toutes les hypothèses jusqu'à présent admises, par une véritable réduction chimique que la pourpre prend naissance. La matière purpurigène traitée par l'eau oxygénée, l'acide hypochloreux ou le bichromate de potasse, reste intacte; mais si on la met en présence de l'amalgame de sodium et si l'on chauffe, on obtient un corps rouge pourpre. D'autre part, si l'on oxyde la pourpre, elle devient verte, ou même blanche; mais, par une

longue exposition à la lumière, elle redevient verte, puis se colore légèrement en rose.

« Quant au rôle physiologique de la pourpre, comme elle est surtout abondante à l'époque de la ponte, octobre à avril, on doit penser qu'elle sert au *Purpura lapillus* au même usage que le castoréum au Castor, à déterminer un rapprochement des individus en vue de la reproduction. »

— Sur la nouvelle famille des *Polyblepharidæ*. Note de M. P.-A. Dangeard, présentée par M. Duchartre.

— Les orages en Bohême, en juin 1889. Note de M. Ch.-V. Zenger, présentée par M. Janssen.

« J'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie les résultats de mes observations héliophotographiques pendant les orages du 17 au 19 mai 1889.

« Les jours de la période solaire du 10 mai et du passage de l'essaim périodique du 14 mai étaient très rapprochés l'un de l'autre ; il en est de même du jour de la période du 1er juin et du passage de l'essaim période du 6 juin, jour qui est suivi de la période solaire du 13 juin. Les effets de deux causes perturbatrices doivent se combiner, et en effet les perturbations incessantes de l'atmosphère du 31 mai au 15 juin manifestent nettement l'action cosmique : l'Europe et l'Amérique ont extrêmement souffert pendant cet intervalle. »

Séance du 15 juillet. — Observations de petites planètes et de la comète Barnard, faites au grand instrument méridien de l'Observatoire de Paris pendant le second semestre de l'année 1888. Communiquées par M. Mouchez.

— Recherches thermiques sur les camphres nitrés isomériques et sur le camphre cyané ; par MM. Berthelot et P. Petit.

« L'étude du camphre et de ses fonctions multiples a de tous temps préoccupé les chimistes. L'un de nous, en même temps qu'il en réalisait la synthèse au moyen du camphène, et qu'il en définissait la fonction aldéhydique, a montré que le camphre était le type d'une classe spéciale d'aldéhydes, caractérisés par la propriété de fixer, soit les éléments de l'eau, en se changeant en acides; soit une dose d'oxygène triple de celle des aldéhydes ordinaires, en donnant naissance à des acides bibasiques, à aptitudes spéciales; et il a établi, par la découverte des actions réductrices de l'acide iodhydrique, par celle des combinaisons directes du potassium avec les carbures d'hydrogène, tels que le cymène, etc., la double relation du camphre et de la série camphénique : d'une part, avec le groupe diamylénique, dérivé de la série grasse; et, d'autre part, avec le groupe cyménique, dérivé de la série aromatique. La série camphénique forme le passage entre la série grasse et la série aromatique, et ses formules rationnelles peuvent être rattachées à volonté à celles des noyaux de l'une et de l'autre séries, suivant les analogies que l'on veut manifester.

« Ces doubles relations et le caractère propre des dérivés camphéniques se retrouvent dans les nombreux composés découverts dans les dernières années, spécialement par l'effet des travaux remarquables de MM. Haller et Cazeneuve. Il nous a semblé qu'il était intéressant d'en rechercher la signification thermo-chimique, spécialement en ce qui touche les composés nitrés isomériques, composés dont la fonction se rattache d'un côté aux éthers nitriques de la série grasse proprement dite ; et de l'autre, aux phénols nitrés de la série aromatique : ce point va être éclairci. Quant au camphre cyané et à ses dérivés, leur histoire forme aujourd'hui tout un chapitre de la Chimie organique : nous nous bornerons aujourd'hui à l'étude de sa chaleur de formation et à sa réaction sur les alcalis. »

— Sur la décomposition des acides sulfoconjugés, avec l'aide de l'acide phosphorique ; par MM. C. Friedel et J.-M. Crafts.

— Sur des études de micrographie atmosphérique entreprises à l'observatoire impérial de Rio-de-Janeiro. Note de M. L. Cruls.

« J'ai l'honneur d'offrir à l'Académie quelques microphotographies représentant les premiers résultats fournis par les recherches que nous avons entreprises à Rio-de-Janeiro sur les poussières atmosphériques. Après les travaux de MM. Miquel, Gaston Tissandier, Robin, Cunningham, Schœnauer et un grand nombre d'autres, je crois pouvoir me dispenser d'insister ici sur le grand intérêt qui s'attache à ce genre de recherches. Ces recherches pourront d'ailleurs conduire à des conclusions d'autant plus intéressantes qu'elles sont exécutées dans une ville populeuse, qui, comme c'est le cas pour la capitale de l'Empire brésilien, est périodiquement exposée à des épidémies de nature contagieuse, dans lesquelles l'impureté des couches basses de l'atmosphère semble jouer un assez grand rôle ; elles pourront être, d'ailleurs, d'autant plus fertiles en résultats nouveaux qu'elles portent sur une région fort éloignée de celles où, jusqu'ici, ces études ont été réalisées.

« Les poussières ont été recueillies par les procédés ordinaires et en se servant d'un aéroscope à aspiration, semblable à celui qui est employé à l'observatoire de Montsouris. Pour ces premières recherches, nous ne possédions pas d'aspirateur compteur, ce qui rend incertaine la connaissance du volume exact de l'air qui a fourni les poussières.

« Quelques-unes des plus curieuses préparations microscopiques ont été photographiées par M. Morize, astronome à l'observatoire de Rio, qui avait déjà si habilement reproduit par le même procédé les figures de Widmanstaetten, que montrent quelques-uns des fragments de la fameuse météorite de Bendego. Ces photographies, obtenues sous des grossissements de 150, 500 et 1000 diamètres, me semblent dignes d'appeler l'attention de l'Académie : leur exécution présentait de réelles difficultés, qui ont été heureusement vaincues par M. Morize.

« Ces recherches, pour être utiles, demandent à être poursuivies régulièrement, afin de fournir des matériaux susceptibles de comparaison, et permettent de tenir compte des différents facteurs qui peuvent intervenir. Aussi suis-je heureux de pouvoir annoncer à l'Académie que le gouvernement du Brésil m'a autorisé à organiser un laboratoire spécialement destiné aux recherches de micrographie atmosphérique, dans le nouveau local où va être construite la succursale de l'observatoire de Rio-de-Janeiro. »

— M. Ivison O'Neale adresse une Note sur un traitement simultané de l'oïdium et du mildew.

— M. L. Valle adresse, de Marseille, une note relative à un moyen de prévenir les explosions de grisou.

— Le Secrétaire perpétuel signale une brochure de M. Adrian, sur la préparation des extraits pharmaceutiques à l'aide de nouveaux appareils.

— Observations de la comète Barnard (1889, 23 juin), faites à l'observatoire d'Alger par MM. Trépied et Sy.

— Sur le mouvement brownien. Note de M. Gouy.

— Sur la force électromotrice de contact. Note de M. N. Piltschikoff.

— Sur l'électrolyse de l'eau distillée. Note de M. E. Ditter, présentée par M. Lippmann.

— Sur les molybdates, les tungstates et les vanadates ammoniocobaltiques. Séparation du cobalt et du nickel et des sels cobalteux et cobaltiques. Note de M. Adolphe Carnot, présentée par M. Friedel.

— Sur de nouveaux dérivés du camphre. Note de M. A. Haller, présentée par M. Friedel.

— Sur le dosage simultané du saccharose et du raffinose dans les produits commerciaux. Note de M. L. Lindet, présentée par M. Friedel.

— Sur les réactions des huiles avec l'azotate d'argent. Note de M. Raoul Brullé.

— Sur l'œuf de la sardine. Note de M. Georges Pouchet, présentée par M. Berthelot.

— Sur les partitions anormales des frondes de fougères. Note de M. Ad. Guébhard, présentée par M. Duchartre.

— Affections synalgiques de l'œil (kératites et iritis); leur traitement par le massage des points synalgiques. Note de M. Chibret, présentée par M. Duclaux.

— A 4 heures, l'Académie se forme en comité secret.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 12 juin 1889.

La séance est ouverte à 6 heures 3/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Binder, Bourcart, Eugène Dollfus, Ehrmann, Fehr, Camille Kœchlin, Camille Schœn, Stricker, Wyss, Nœlting; total : onze membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. le secrétaire lit un travail de M. Georges Galland sur la teinture en cuve mixte indigo-indophénol de MM. Durand et Huguenin, à Bâle.

Dans l'usine de MM. Kœchlin, Baumgartner et Cᵉ, où M. Galland s'occupe de cette teinture, on opère maintenant de la manière suivante :

On broie à la meule, pendant une demi-journée, un mélange de :

10 kilogrammes d'indigo;
30 litres d'eau;
2 litres de soude caustique à 38°,

puis on y incorpore 3 kil. 300 d'indophénol en empâtant bien les deux substances ensemble. Le tout est jeté ensuite dans un tonneau de 500 litres; on y verse 48 litres de bisulfite de soude à 40° Baumé, puis on y introduit lentement et en remuant 9 kilogrammes de poudre de zinc délayée dans 10 litres d'eau. Après avoir bien agité pendant une demi-heure, on ajoute 30 litres de soude caustique à 38°, on étend à 500 litres avec de l'eau et l'on abandonne le tout durant trois jours en remuant la masse de temps à autre.

Dans la cuve à teindre, d'une capacité de 5,000 litres, on introduit d'abord 4,000 litres d'eau, puis, pour détruire l'oxygène qui y est dissous, l'hydrosulfite préparé avec 12 litres 1/2 de bisulfite, 25 litres d'eau, 2 kilogrammes de poudre de zinc et 8 litres de soude caustique à 38°, enfin le contenu de deux tonneaux, soit 20 kilogrammes d'indigo et 6 kil. 600 d'indophénol.

Si, dans une cuve montée de cette façon, on passe 30 pièces avec un séjour de deux minutes dans la cuve à chaque passage, on obtient, après lavage et léger chromage à 2 grammes par litre, un bleu très foncé correspondant à 450 — 500 grammes d'indigo de l'ancien procédé.

Pour entretenir la cuve, on ajoute *après chaque passage* de 30 pièces 123 litres de cuve-mère correspondant à 2 kil. 500 d'indigo.

Une pièce ne demande donc que 250 grammes d'indigo et 84 grammes d'indophénol au lieu de 450 à 500 d'indigo qu'elle absorbait autrefois.

M. Schæffer fait observer qu'il a expérimenté la cuve mixte à l'usine de Pfastatt et qu'elle lui a donné de très bons résultats; les nuances sont plus belles et le coton mort se teint mieux.

M. Albert Schlumberger, prié de donner des renseignements sur l'époque depuis

laquelle on produit du noir inverdissable à l'usine de la Mer-Rouge, adresse à M. Alb. Scheurer la lettre suivante :

Mulhouse, 28 mai 1889.

« Mon cher monsieur,

« Je ferai mon possible pour me rendre mercredi prochain au comité de chimie, comme vous m'y invitez.

« Voici quelques renseignements que je puis vous communiquer sur la question du noir d'aniline.

« Les premiers essais que M. Cordillot a faits à la Mer-Rouge pour obtenir le noir d'aniline portent la date du 22 avril 1863 dans le livre du laboratoire.

« Ces essais ont été faits avec une couleur contenant du chlorure de fer, du chlorure de chrome, du chlorate de potasse, sel ammoniac et sel d'aniline.

« Le 30 avril, on essaya un noir au sulfate de fer.

« Le 18 octobre, on essaya un noir au nitrate de fer.

« Le 6 janvier 1864, on essaya un noir au tartrate de fer.

« Le 16 janvier 1864, le noir au ferricyanure d'ammonium fut trouvé et appliqué de suite sur une vaste échelle.

« Le 30 août 1867, nous fîmes un noir au chlorate d'aniline, peroxyde de fer et nitrate de cuivre.

« Le 24 janvier 1868, un noir au nitrate de chrome.

« A partir du 10 mai 1872, nous avons imprimé pendant plusieurs mois un tissu préparé en cuivre, un noir qui ne contenait que du sel d'aniline et du chlorate de potasse.

« Après cela, nous avons imprimé beaucoup de pièces préparées en chromate.

« Enfin, le 7 mai 1874, M. Frey, l'un de nos chimistes, fit réagir le chlorate de fer, le chlorate de cuivre, le chlorate de chrome et le chlorate d'aluminium sur le chlorate d'aniline, et obtint ainsi des précipités variant du noir vert au noir jaunâtre très intense.

« C'est le noir au chlorate de fer qui fut reconnu le plus beau. Les différents précipités noirs furent soumis, soit à l'état sec, soit à l'état mouillé, à des vapeurs sulfureuses et acides de toute nature ; ils furent traités successivement par les acides les plus énergiques ; le précipité obtenu par le chlorate de fer fut toujours le plus résistant et ne devint pas vert.

« Ce fut donc au noir produit par le fer que nous nous arrêtâmes pour imprimer nos moleskines. C'est le 2 juin 1874 que notre couleur au fer fut formulée, et c'est toujours la même que nous imprimons depuis, après l'avoir cependant successivement perfectionnée et modifiée.

« Les précipités obtenus par M. Frey le 7 mai 1874, comme en fait foi notre livre de laboratoire, ont été conservés chez nous ; ils ont servi à bien des essais depuis lors, mais il nous en reste cependant encore un peu de chacun.

« Veuillez agréer mes sincères salutations.

« Ed.-Albert Shlumberger. »

« Comme complément à ce que je viens de vous exposer, je puis encore vous dire que le noir Cordillot, imprimé chez nous en 1864, était fixé, et non vaporisé.

« La température nécessaire à son développement était 45° centigrades, le thermomètre à boule humide marquant 40°.

« C'est en novembre 1873 que nous avons modifié la recette du noir au ferricyanure d'ammonium et que nous l'avons transformée en noir vapeur.

« Notre noir primitif pour moleskine, appliqué en juin 1874, était un noir vapeur, et pendant longtemps nous avons vaporisé nos pièces ; mais ensuite, grâce à quelques modifications, nous sommes arrivés à le développer, soit par un simple fixage, soit par

un passage dans le petit appareil Mather et Platt, soit par le vaporisage; nous pouvons, par conséquent, l'employer pour tous les genres de fabrication.

« C'est immédiatement après l'application de notre noir en fer en 1874 que nous avons imprimé sur toutes nos pièces moleskine une ponce portant les mots : « *Noir* « *indestructible.* »

CHOIX DE BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES ET SUR CEUX QUI S'Y RAPPORTENT

Année 1889. — Avril.

ARTS CHIMIQUES.

PRODUITS CHIMIQUES.

— 195965.— 9 février 1889, Watson et Robertson, représentés par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Perfectionnements dans les appareils à évaporer, concentrer et distiller les liquides.

— 195977. 9 février 1889, Gabet, représenté par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Procédé de séparation des principes immédiats des os, acide phosphorique, chaux, osséine, graisse.

— 195991. — 11 février 1889, Société Bourgeois jeune et Ce, représentée par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé d'extraction du sérum du sang.

— 196945. — 12 février 1889, Serrant, rue de Lauriston, 70, Paris. — Procédé de fabrication concernant l'acide sozolique.

— 196123. — 16 février 1889, Augé, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé de fabrication de l'alun de soude.

— 196144. — 18 février 1889, Richter, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 65, Paris. — Procédé d'extraction de l'ammoniaque libre des combinaisons d'oxyde de fer et des combinaisons ferrocyanées par l'utilisation des vieilles matières provenant de l'épuration du gaz d'éclairage.

— 196161. — 19 février 1889, Toulouse, rue du Temple, 32, Paris. — Nouveau filtre.

— 196164. — 19 février 1889, Frère et Meslans, représentés par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Procédé d'extraction de l'azote des matières d'épuration du gaz d'éclairage et de transformation de cet azote en ammoniaque.

— 196185. — 19 février 1889, Société Guinon, Picard et Jay, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouvelle méthode de préparation de l'acide picrique et autres produits nitrés similaires dans leur nature et leur emploi.

— 196228. — 22 février 1889, Feret et Hermet, route d'Eauplet, à Rouen. — Système d'appareils de diffusion pour l'extraction des tanins et matières colorantes.

— 196345. — 27 février 1889, Société anonyme de la raffinerie C. Say, représentée par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de revivification des sels des bases alcalino-terreuses, baryte, strontium, etc.

— 196346. — 27 février 1889, Dupré, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé perfectionné de fabrication des carbonates de potasse.

— 196381. — 28 février 1889, Mond et Langer, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'hydrogène.

— 196439. — 2 mars 1889, Byk, représenté par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Procédé de fabrication d'un composé inaltérable de paradoxybenzine de teinte jaune.

— 196464. — 4 mars 1889, Weibel, représenté par la Société Louis Gudman et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Procédé de fabrication de l'acide sulfurique au moyen de certains sulfates.

— 196483. — 5 mars 1889, Muller, représenté par la Société Matray, Schmittbuhl et Ce, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Filtre.

MATIÈRES COLORANTES, ENCRES.

— 196146. — 18 février 1889, Société Jean Rod, Geigy et Ce, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé pour la fabrication d'une nouvelle matière colorante bleue violette.

— 196181. — 19 février 1889, Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Utilisation de leurs matières colorantes (*multichromes* de leur brevet du 8 décembre 1888, n° 194657), comme pieds sous bleu d'indigo.

— 196292. — 25 février 1889, Société Jean Rod, Geigy et Ce, par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de fabrication des matières colorantes dérivées du triphénylméthane qui teignent avec mordants.

— 196363. — 2 mars 1889, Société Gilliard, Monnet et Cartier, quai de Retz, 8, à Lyon. — Préparation de phtaléines thionées et matières colorantes qui en dérivent.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIBLES.

— 196112. — 20 février 1889, Rouze, boulevard de la Madeleine, 167, Marseille. — Serpenteau nouveau modèle dit : *serpenteau locomotive à sifflet détonant.*

— 196428. — 2 mars 1889, Ballossier, représenté par Roussel, rue de Bondy, 48, Paris. — Nouvelles bombes pour feux d'artifice.

ESSENCES, RÉSINES, CIRES, CAOUTCHOUC.

— 196369. — 26 février 1889, Hoff, représenté par la Société Louis Gudman et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Procédé et appareil dit : *appareil de rectification universel* pour fabriquer des produits chimiques ou technologiques liquides, à l'état pur, au moyen d'une seule rectification.

SUCRE.

— 196167. — 11 février 1889, Badoil, au ruisseau Mustapha (Alger). Fabrication de glucoses blanches et noires avec les plantes dont les bulbes ou tubercules contiennent un jus sucré.

— 196102. — 15 février 1889, Sitwinenke, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau mode de blanchissage et de séchage des masses cuites provenant de sirops bruts de betteraves, de cannes et autres sirops, etc.

— 196281. — 25 février 1889, Seyferth, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de purification de toutes matières solides cristallisées ou non.

SUBSTANCES ORGANIQUES, ALIMENTAIRES ET AUTRES, ET LEUR CONSERVATION.

— 195948. — 8 février 1889, Max Jirtyre, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé et moyen perfectionnés pour la conservation du lait.

— 195987. — 11 février 1889, Bourgeois, rue Jean-Jacques Rousseau, 31, Paris. — Conservation et épuration du lait.

— 196338. — 27 février 1889, Manoury et Pellier, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Méthodes nouvelles de destruction des germes nuisibles s'appliquant à la purification des eaux, à la conservation des produits alimentaires, animaux ou végétaux, au moyen de préparations spéciales de magnésie.

ENGRAIS ET AMENDEMENTS.

— 195976. — 9 février 1889, Gabet, représenté par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Procédé de préparation du phosphate ammoniaco-calcique.

— 196391. — 1er mars 1889, Société Bourgeois jeune et Ce, représentée par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Oxyde de fer soluble destiné à la coagulation du sang.

— 196473. — 4 mars 1889, Duluc, place d'Aquitaine, 18, à Bordeaux. — Application des charbons à la désinfection et à la dessiccation des vidanges des fosses d'aisances et du sang des animaux.

TEINTURE, APPRÊT ET IMPRESSION.

— 196009. — 15 février 1889, Société F. Mullier et L. Monnet, rue Lacroix, 62, à Roubaix. — Production du vigoureux par la teinture.

— 196297. — 27 février 1889, Grunhut, représenté par Brunswick, rue d'Amiens, 15, Lille. — Perfectionnements de teinture du noir d'aniline.

FER ET ACIER.

— 196400. — 1er mars 1889, Lebedeff, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de production directe des métaux au moyen de leurs combinaisons oxygénées.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER.

— 196349. — 27 février 1889, Cunningham, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements relatifs à l'extraction de l'or des substances qui le renferment et aux appareils qui s'y rapportent.

— 196379. — 23 février 1889, Watt, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans le traitement du zinc et de ses minerais.

VERRERIE.

— 196392. — 1er mars 1889, Richardson, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication du verre.

Année 1889. — Mai.

ARTS CHIMIQUES.

PRODUITS CHIMIQUES.

— 196518. — 6 mars 1889, Paker et Robinson, représentés par Danzer, rue Pascal, 40, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication du phosphore.

— 196589.— 9 mars 1889, Raymond, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveau produit désinfectant et désodorisant.

— 196596. — 9 mars 1889, Thompson, représenté par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de la soude au moyen du sel ordinaire et dans la récupération des sous-produits.

— 196605. — 11 mars 1889, Wackernie, représenté par la Société Marillier et Robelet, boulevard Bonne-Nouvelle, 42, Paris. — Préparateur continu de chaux en poudre et en lait.

— 196608. — 11 mars 1889, Hatschek, représenté par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Nouveau procédé de fabrication d'un extrait appelé : *maltopeptone*, et employé comme nourriture, apprêt et ferment de cuir, etc.

— 196619. — 11 mars 1889, Carez, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouvelle méthode de préparation du nitrate d'ammoniaque.

— 196673. — 14 mars 1889, Tourasse, représenté par l'Épinette et Rabilloud, avenue de Saxe, 66, Lyon. — Verre flexible pour vitrages.

— 196682. — 13 mars 1889, Égasse, représenté par Caron, rue Notre-Dame-des-Victoires, 38, Paris. — Générateur destiné à la production industrielle et simultanée du chlorure de zinc et de l'hydrogène pur.

— 196691. — 13 mars 1889, Société dite : « La Subérine », représentée par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Enduits, peintures, mastics et vernis hydrofuges isolants, à base de liège pulvérisé.

— 196768. — 16 mars 1889, Seegall, représenté par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Procédé de fabrication des composés chromés.

— 196796. — 20 mars 1889, Société Fullian frères, représentée par le sieur Fabre, avenue de Pézenas, 42, Béziers. — Courbure de potassium et de sodium double ou simple.

— 196798.— 19 mars 1889, Barker, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. Nouveau procédé de fabrication du gluten et de l'amidon.

— 196882. — 21 mars 1889, Muspratt et Eschellmann, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Méthode pour préparer l'hydrate de magnésium.

— 196883. — Les mêmes, 21 mars. — Perfectionnements apportés à la préparation des lessives au chlorate de magnésium.

— 196910. — 23 mars 1889, Bardot, rue Lecourbe, 274, Paris. — Appareil à dégager les principes volatils contenus dans une dissolution quelconque, phlegmes alcooliques, dissolutions ammoniacales et autres.

— 196938. — 25 mars 1889, Hagenann, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé perfectionné pour enlever l'humidité et les corps volatils des substances animales, végétales ou minérales.

— 196974. — 26 mars 1889, Société Solvay et Cᵉ, représentée par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Procédé de fabrication du chlore.

— 196975. — 26 mars 1889, Mond, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Appareil perfectionné pour la volatilisation du chlorhydrate d'ammoniaque.

— 197022. — 27 mars 1889, Weinberger, représenté par la Société Matray et Cᵉ, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Nouvel émail fait à froid dit : *magnolite*.

— 197038.— 30 mars 1889, Maréchal, rue de la Croix-Verte, 68, à Saumur (Maine-et-Loire). — Insecticide liquide.

MATIÈRES COLORANTES, ENCRES.

— 196579. — 9 mars 1889, Bidet, représenté par Fayollet, rue Drouot, 16, Paris. — Emploi du thiophène ou de ses homologues et de certains composés séléniés ou sulfurés dans la préparation des couleurs dites d'aniline.

— 196793. — 18 mars 1889, Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Préparation de matières colorantes azoïques noires. *Invention* de F.-A. Poirrier et D.-A. Rosenstiehl.

— 196815. — 19 mars 1889, Mourlot, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédés et composition pour la fabrication des encres d'imprimerie.

— 196924. — 23 mars 1889, Williams, représenté par la Société Louis Gudmann et Cᵉ, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Perfectionnements dans les matières colorantes.

— 196988. — 26 mars 1889, Société Éwer et Pick, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris.— Procédé pour préparer de nouvelles matières azoïques rouges dérivées de l'anhydrothioparatoluidine.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIBLES.

— 196835. — 22 mars 1889, Deschamps, rue Léon-Gambetta, 212, à Lille. — Fermeture de caisse à poudre ou autre.

CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMERIE.

— 196827. — 10 mars 1889, Société « la stéarinerie française », représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements apportés aux appareils à distiller les corps gras.

— 196828. — 12 mars 1889, Bishop, représenté par la Société Sautter et de Mestral, rue Baillif, 11, Paris. — Perfectionnements dans les appareils employés dans la fabrication du savon.

— 196939. — 25 mars 1889, Hagemann, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements dans la purification des huiles et des graisses en vue d'en obtenir des produits utiles.

— 197004. — 27 mars 1889, Lévy, représenté par Morane jeune, rue Jenner, 23, Paris. — Nouvel appareil à distiller les corps gras.

— 197059. — 20 mars 1889, Lévy, représenté par Morane jeune, rue Jenner, 23, Paris. — Nouvel autoclave à saponifier les corps gras.

ESSENCES, RÉSINES, CIRES, CAOUTCHOUC.

— 196848. — 20 mars 1889, Marix et Nothin, représentés par Merian, rue de Provence, 34, Paris. — Nouveau procédé d'épuration des huiles minérales de toute provenance, et de transformation de leurs goudrons en alcool.

SUBSTANCES ORGANIQUES, ALIMENTAIRES ET AUTRES, ET LEUR CONSERVATION.

— 196634. — 12 mars 1889, Danysz, avenue Reille, 7, Paris. — Extraction de l'huile, essences et résines empyreumatiques des embryons de graines alimentaires, et application des produits qui en résultent dénommés « *embryofarine* » à la fabrication des produits alimentaires.

— 196736. — 15 mars 1889, Marmont, représenté par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé et appareils pour conserver toutes sortes de poissons, viandes, volailles, etc.

TEINTURE, APPRÊT ET IMPRESSIONS.

— 196525. — 8 mars 1889, Voland, représenté par Brocard, rue Ferrandière, 44, Lyon. — Fabrication de rubans crêpe anglais en toutes matières et nuances.

— 196850. — 20 mars 1889, Société dite : Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer et Ce, représentée par Dittmar, avenue de l'Opéra, 37, Paris. — Procédé pour la teinture et l'impression des matières colorantes substantives pour coton.

— 196855. — 23 mars 1889, Société Requillart et Scrive, représentée par le sieur Lams, rue de la Gare, 36, Lille. — Nouveau produit industriel consistant en tissus de laine mélangés de fils de matières végétales multicolores retordus ou non avec des fils de laine et produisant des dessins multicolores obtenus par impression à réserve et par épaillage chimique.

FER ET ACIER.

— 196666. — 12 mars 1889, Inclus, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'acier et dans les appareils employés à cet effet.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER.

— 196559. — 8 mars 1889, Reisz, Berkovits et Bichler, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouvel alliage métallique dit : *étain au nickel*, pour têtes de siphon et, en général, pour tous étamages.

— 196689. — 13 mars 1889, Falk et Schaag, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Précipité galvanique d'alliages d'aluminium et procédé de réglage du ton de la couleur de ce précipité.

— 196727. — 15 mars 1889, Taylor et Struvé, représentés par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Système d'appareil pour l'étamage, le plombage et autres opérations analogues.

— 196748. — 16 mars 1889, Stéphan et Southerton, représentés par Dicuaide, rue de la Banque, 18, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'aluminium et de ses alliages.

— 196852. — 20 mars 1889, Seegall, représenté par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Procédé d'extraction par électrolyse du cuivre, du zinc et de l'étain.

— 196997. — 26 mars 1889, von der Poppenburg, représenté par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Procédé de fabrication du papier d'or ou d'argent.

NOTICES DIVERSES

Action de l'ammoniaque sur le magnésium métallique.

Par N. Warren.

(*Chemical News*, 21 décembre 1888.)

Le magnésium chauffé dans un courant d'ammoniaque sèche à une température qu'il aut tenir au-dessous du rouge, ne subit en apparence aucun changement; mais en examinant le métal à la fin de la réaction, on peut observer une différence marquée de ses propriétés chimiques ; il refuse de fondre au-dessous de la chaleur rouge et brûle quand on le porte au rouge avec les plus violentes décrépitations. Pendant qu'il est sous cette forme, si on le chauffe de nouveau en élevant la température au rouge bien prononcé, dans le courant de gaz bien soutenu, il se convertit graduellement tout entier en une poudre jaune orange inaltérable à toutes les températures normales et donnant la preuve de la formation d'ammoniaque après l'addition d'hydrate de sodium à une dissolution du métal dans les acides. Il arrive aussi fréquemment lorsqu'on retire les fragments du magnésium qui ont été maintenus à une température rouge modérée, seulement et sous l'influence du gaz ammoniaque, que de petites quantités du métal ainsi traité se sont colorées en jaune foncé avec un éclat égal à celui de l'or. Cette substance particulière est-elle caractérisée, soit comme modification allotropique, soit comme formée d'un azoture, il est jusqu'à présent impossible de l'établir, principalement en raison de l'incertitude où l'on reste de l'obtenir.

Sur la rapide et sûre découverte de l'antimoine dans les minéraux.

Par Al. Johnstone.

(*Chemical News*, 21 décembre 1888.)

Les minéraux qui contiennent de l'antimoine chauffés *seuls* dans la flamme du chalumeau sur le charbon, ou avec *addition* de trois à quatre parties du fondant ($CO^2KO + CO^2.NaO$), produisent des fumées blanches épaisses d'oxyde antimonieux (1). Ces fumées se répandent dans l'atmosphère pour la plus grande partie; mais une autre partie se dépose en même temps sur le charbon de support et produisent un oxyde blanc très net, sublimé, formant enduit ou incrustation.

Ces résultats, indicateurs très certainement utiles dans la plupart des cas, ne sont toutefois pas satisfaisants, en général, pour établir la preuve de l'existence de l'antimoine dans le minéral examiné, parce que plusieurs corps, appartenant au règne minéral donnent, quand on les chauffe devant le chalumeau, des réactions exactement semblables ou à peu près.

Comme conséquence des preuves jusqu'ici non décisives données par le chalumeau, les minéralogistes ont l'habitude de s'attacher essentiellement pour accomplir correctement leur travail, à suppléer aux indications du chalumeau par la méthode précise, mais laborieuse de l'analyse chimique par la voie humide qualitative.

Dans l'intention de supprimer la nécessité de perdre tant de temps utile à l'identification certaine de l'antimoine, l'auteur désire appeler l'attention des minéralogistes sur l'épreuve suivante, excessivement simple et profondément digne de confiance, qu'il a découverte et appliquée avec succès dans ses recherches sur des minéraux différents contenant de l'antimoine.

(1) Pas entièrement d'oxyde antimonieux Sb^2O^3, d'après Dittmar; ce chimiste autorisé affirme qu'une petite partie de l'enduit est composée de tétroxyde d'antimoine amorphe Sb^2O^4.

A l'enduit blanc qui se forme invariablement sur le charbon lorsque le minéral contenant de l'antimoine est traité convenablement et chauffé devant le chalumeau, ajouter au moyen d'un tube en verre de petit diamètre une seule goutte de sulfhydrate d'ammoniaque. Si le sublimé blanc est composé d'oxyde d'antimoine, la partie baignée par la goutte (ou seulement atteinte par le *bord* de la goutte) sera immédiatement convertie en sulfure d'antimoine de la teinte bien connue et fortement caractéristique *rougeâtre* ou *orange*.

Aucun autre enduit blanc productible sur le charbon par le chauffage du minerai devant la flamme du chalumeau ne devient rougeâtre ou nettement orangé lorsqu'on le traite comme il vient d'être dit par le sulfhydrate d'ammoniaque ; cet essai, très facile à employer, semble d'une valeur évidente.

Propriétés physiques du graphite obtenu de divers métaux après son élimination par les acides étendus.

Par N. WARREN.

(*Chemical News*, 18 janvier 1889.)

Les métaux du troisième groupe, spécialement le fer, fournissent du graphite, incontestablement avec plus de facilité, lorsqu'ils sont maintenus à une haute température au contact du carbone. Les écailles séparées ensuite du métal fondu, présentent beaucoup plus d'ampleur que celles qu'on obtient du nickel ou du cobalt ; ces deux métaux produisent du graphite de qualité beaucoup plus fine, et dans la plupart des cas, impossible à distinguer du noir de fumée sans l'aide du microscope. Sous tous les autres rapports, leurs variétés se ressemblent parfaitement l'une à l'autre. Mais en avançant davantage dans le groupe, on trouve, pour le manganèse, une différence considérable. En effet, si l'on fait dissoudre une certaine quantité de ferro-manganèse contenant un tant pour cent élevé de ce métal, on obtient un graphite formé d'écailles, beaucoup plus minces que celles extraites de la fonte de fer par le même traitement et qui possèdent une teinte nettement brunâtre et sont en même temps moins faciles à oxyder. D'ailleurs, le peroxyde de manganèse noir du commerce réduit par l'action du charbon à une haute température, si l'on fait dissoudre le manganèse métallique, ainsi obtenu, dans les acides étendus on obtient un graphite doué d'une couleur parfaitement brune en écailles dont la dimension est assez grande. J'ai aussi fréquemment observé après un choix très attentif du graphite de manganèse, plusieurs des écailles décidément translucides et encore moins combustibles que celles du ferro-manganèse. Le fer chromé, traité de la même manière, donne des écailles beaucoup plus brillantes et en même temps plus dures que celles obtenues du fer, tandis que celles obtenues par la dissolution du chrome fondu paraissent se rapprocher plus complètement du silicium ; elles sont entièrement dénuées de toute nuance brunâtre, possèdent un éclat demi-métallique et se combinent moins énergiquement avec l'oxygène, à moins d'être chauffées dans un courant de gaz pur.

Les graphites dont nous venons de parler, obtenus comme nous l'avons dit, peuvent indubitablement être influencés par la différence des températures au point de fusion, des métaux différents employés pour les produire. Ainsi, par exemple, le chrome étant le plus difficile à fondre, tend à produire un graphite en possession d'une forme plus stable que celle produite, soit par le fer, soit par le nickel ou le cobalt. Chose étrange à dire. Néanmoins chaque modification peut être inversée de la même manière que le silicium dans sa manière d'être à l'égard de l'allotropie. Ainsi lorsqu'on maintient une petite quantité de fer pur en fusion par la flamme oxhydrique, si l'on introduit dans le fer liquide une certaine quantité de la modification brune obtenue en traitant le manganèse par les acides étendus, en séparant ensuite le graphite à la manière ordinaire, on le trouve correspondant sous tous les rapports avec le graphite produit ordinairement par de tels moyens.

Décomposition du nickel et du cobalt.

(*Chemical News*, 18 et 25 janvier 1889. — Voir aussi *Moniteur scientifique*, mai et juillet.)

Le correspondant du *Times* à Munich télégraphiait le 14 courant que le docteur Kruss, le chimiste bien connu, avait réussi à décomposer les métaux cobalt et nickel considérés jusque-là comme corps simples. Il trouve ces métaux formés d'un élément commun et d'un autre élément par lequel ils diffèrent.

Quoique nous n'ayons pas encore pu nous procurer le mémoire original présenté à la Société chimique de Munich par le docteur Kruss, nous offrons à nos lecteurs des détails plus étendus tels qu'ils sont venus à notre connaissance. Il ne semble pas encore, comme nous l'avions supposé dès la première annonce de cette découverte, que le nickel et le cobalt aient été entièrement décomposés en trois corps simples inconnus jusqu'à présent, et dont l'un serait commun aux deux métaux, tandis que l'autre se trouverait seulement dans l'un d'eux. Au contraire, si nous comprenons bien la plus récente communication, le docteur Kruss a trouvé dans chacun des deux métaux une substance inconnue dont la proportion ne s'élève pas à plus de 2 ou 3 pour 100. Après l'élimination de ce corps, le cobalt ou le nickel — suivant le cas — restent eux-mêmes, mais avec des propriétés modifiées.

Les sels de cobalt pur ou nouveau cobalt auraient une couleur violette, et ceux de nickel pur une couleur vert foncé. Le docteur Kruss s'occupait de déterminer à nouveau les poids atomiques du cobalt et du nickel. Dans ce but, il a traité soigneusement des poids connus de nickel ou de cobalt, par une solution neutre de chlorure d'or et déterminé le poids de l'or mis en liberté. Les résultats de ces opérations n'ont pas été constants et après divers autres essais pour découvrir toute source d'erreur possible, il se livra à un examen approfondi. Il a trouvé qu'après avoir été dissous dans l'acide nitro-hydrochlorique et réduits par l'acide sulfureux, il y avait une perte de poids et que les eaux de lavage avaient une couleur verte. En concentrant ces eaux de lavage, elles devinrent un liquide incolore, qui tournait au vert par l'addition d'acide hydrochlorique et donnait un dépôt blanc par l'addition de soude caustique ou d'ammoniaque, et insoluble dans la première.

Ces réactions ne pouvant appartenir au cobalt ni au nickel, le docteur Kruss voulut obtenir une plus grande quantité de la matière inconnue. Il fit chauffer au rouge de l'oxyde récemment précipité de nickel ou de cobalt avec de l'alcali caustique, traita la masse fondue par l'eau et obtint une solution possédant les caractères ci-dessus mentionnés, en même temps que l'oxyde de nickel ou de cobalt pur restait non dissous. La solution traitée par l'ammoniaque donna un abondant précipité d'hydroxyde. A la chaleur rouge celui-ci devint un oxyde blanc donnant par réduction au moyen du charbon une poudre métallique brune et malléable. De la solution, le sulphydrate d'ammoniaque précipite un sulfure brun foncé soluble dans les acides.

Ces réactions conduisirent à admettre l'existence d'un nouveau métal. Le docteur Kruss est en train de poursuivre ses recherches sur cette substance, en même temps que la détermination nouvelle des poids atomiques du nickel et du cobalt.

Nous mettons sous les yeux de nos lecteurs, la partie suivante d'une lettre qui nous a été gracieusement adressée par le professeur Kruss :

« J'ai, en fait, réussi à décomposer le nickel et le cobalt chacun en deux parties, et ces métaux ont tous deux un composant qui leur est commun. De concert avec mon collègue, j'ai envoyé une courte notice sur le sujet au *Berichte*, qui paraîtra lundi prochain, 21 courant, à Berlin. La description communiquée dans ce mémoire abrégé, a été tenue intentionnellement très sobre, et j'ai donné aussi peu d'étendue que possible à l'interprétation, par crainte d'être entraîné à des assertions que je devrais peut-être bientôt contredire. Toutefois, j'ai pleinement confirmé nos premières observations et nous avons déjà près de dix méthodes différentes pour décomposer ces corps, jusqu'ici

considérés comme élémentaires, chacun en deux parties. Nous donnerons bientôt le rapport complet de nos résultats; mais en attendant je puis vous informer, à titre de fait curieux, que nous avons réussi à obtenir les sels appelés *verts* de nickel avec les sels *rouges* de cobalt et les sels incolores de la substance qui accompagne les deux métaux, et en outre à transformer plusieurs sels verts de nickel en sels rouge de cobalt et autres composants.

« Cela peut être de l'alchimie, mais on ne saurait le nier.

« A l'égard des spectres des trois composants de cobalt et de nickel, nous n'avons pas encore, avec les arrangements ordinaires des expériences, observé de lignes caractéristiques.

« C'est sans aucun doute la raison pour laquelle on n'a pas trouvé jusqu'ici des lignes spectrales communes au nickel et au cobalt purs. »

Lixiviation des minerais d'argent avec les solutions d'hyposulfite et relation spéciale avec le procédé Russell.

Par Stettefeldt (de New-York).

(*Chemical News*, 12 avril 1889.)

L'auteur de ce livre a pour but de mesurer la valeur du procédé de lixiviation connu sous ce nom en le comparant à l'amalgamation.

Il décrit la méthode ancienne de lixiviation à l'hyposulfite de sodium, telle qu'elle a été employée pour la première fois par von Patera, puis développée par Kiss et Kuestel; mais il reconnaît qu'elle n'est pas exempte de graves défauts. Le plus important de ces défauts, peut-être, est son inaptitude à servir avec l'argent métallique natif et avec les sulfures d'argent, antimonial ou arsenical.

En conséquence, il recommande l'adoption du procédé de lixiviation tel qu'il a été modifié par E.-H. Russell. Ce métallurgiste a employé un hyposulfite double de sodium et cuivre (cuivreux) et a fait disparaître ainsi la plupart des difficultés inhérentes à la méthode primitive de von Patera.

M. Stettefeld donne ensuite une comparaison approfondie des deux procédés de lixiviation et du perfectionnement de Russell en regard du procédé d'amalgamation. Il prétend que le tant pour cent d'argent obtenu est dans la plupart des cas plus élevé que celui dont on profite par l'amalgamation; que les agents chimiques employés dans le procédé coûtent moins cher que la dépense due à la perte du mercure et celle de l'usage et de la destruction des ustensiles; que la lixiviation permet l'extraction du cuivre et du plomb et dans beaucoup de cas d'une proportion d'or supérieure à celle qui est garantie par l'amalgamation et que le procédé nouveau n'est pas comme l'ancien nuisible à la santé des ouvriers.

Les défauts principaux de la lixiviation reconnus par l'auteur, sont que les métaux précieux sont extraits à l'état de sulfures, ce qui entraîne un traitement difficile et plus coûteux que celui de l'amalgame.

L'auteur considère tous les minerais d'argent, dans lesquels le pourcentage du plomb ou du cuivre n'est pas très grand, comme pouvant être avantageusement exploités par la lixiviation.

Dans les descriptions des agents chimiques mis en œuvre dans le procédé de lixiviation, l'auteur M. Stettefeldt explique les diverses manières d'exprimer la force d'un alcali en Angleterre, en France et en Allemagne. L'usage persistant en Angleterre des cercles techniques de 24, comme poids atomique du sodium à la place de 23, coutume dont il est impossible de prendre la défense, mais contre laquelle les chimistes sont impuissants, il l'appelle un des nombreux mystères et farces du commerce anglais.

En sa qualité de métallurgiste il en rappelle un autre : l'emploi de l'essai de Cornish dans le commerce du cuivre.

L'impartialité pouvait le conduire à mettre encore sous le titre « farces », l'obstination à conserver en France et en Amérique l'hydromètre (1) de Baumé, en considérant que son échelle existe sous deux, sinon trois modifications, et que son indication ne peut être convertie directement en une pesanteur spécifique par aucun calcul simple (2).

Après une discussion des matières employées au procédé, l'auteur donne un compte rendu très détaillé des réactions produites par les solutions d'hyposulfite de sodium. Il les fait suivre des réactions produites par les « extrasolutions », apparemment de celles de l'hyposulfite double de sodium et de cuivre.

Le problème de l'extraction d'un tant pour cent élevé de l'argent et de l'or quand ces deux métaux existent à la fois dans les minerais, dans l'argent aurifère, au moyen d'un procédé par la voie humide, est d'après l'auteur encore, à attendre une solution.

Le nombre des opérations chimiques dont l'exécution est journellement indispensable dans le laboratoire des ateliers de lixiviation est considérable. Il comprend l'essai du minerai mis en pâte et le mélange avec le sel, la détermination du pourcentage de ce sel, le calcul du minerai de la valeur d'après les deux données précédentes. L'essai de la poussière du minerai grillé et la détermination des sels solubles existants, ainsi que le calcul de la valeur du minerai grillé, l'essai des résidus, et les épreuves de lixiviation du minerai grillé, avec les solutions ordinaires et les extrasolutions. L'exécution de ces diverses déterminations est entièrement faite sur certaines parties seulement.

La seconde partie du livre est consacrée à la pratique de l'exécution du procédé de lixiviation; la marche nécessaire est décrite avec tous les détails et accompagnée de nombreuses illustrations excessivement bien dessinées.

Un chapitre spécial traite de la construction, du prix d'établissement et de la dépense du travail dans les ateliers de lixiviation.

Le traité de M. Stettefeldt peut être résolument recommandé à tous les métallurgistes qui ont à s'occuper des minerais d'argent, quoique naturellement, beaucoup de renseignements donnés soient spécialement adaptés aux circonstances dans les Etats-Unis.

Chlorate de potassium.

Par le docteur Hodgkins et F. Lowndes.

Dans une communication adressé aux *Chemical News* (tome LVIII, p. 247), M. Warren a fait appel à l'attention sur la soi-disant action catalytique du manganèse dans la décomposition du chlorate de potassium par la chaleur. Il est très regrettable que quelques chimistes croient réellement à une telle action, parce que la dénomination est encore aujourd'hui conservée et employée dans nombre de cas où l'action chimique est obscure ou n'a pas été soigneusement étudiée.

Sans prétendre nous associer à M. Warren, pour une étude plus développée du sujet, nous dirons seulement que l'un de nous a fait plusieurs expériences sur la question, il y a quelques années, et que nous les avons répétées d'une manière un peu différente.

Tout le monde sait la marche habituellement employée pour préparer l'oxygène avec le chlorate de potassium et le dioxyde de manganèse ; on dit, réellement ou implicitement, que le mélange doit ne pas être chauffé très fortement si l'on veut obtenir un gaz pur exempt de chlore.

---

(1) Ce terme est employé par l'auteur.

(2) Il y a longtemps que M. Maumené demande en France l'abandon de cet instrument.

(*Note de la redaction.*)

Si l'on néglige les précautions pendant le chauffage et si l'on chauffe le chlorate jusqu'à fusion complète, si l'on ajoute alors une petite quantité de manganèse, un dégagement brusque de gaz se produit, les particules de manganèse « paraissent » s'échauffer dès qu'elles arrivent au contact du chlorate. L'oxygène contient d'autant plus de chlore que le manganèse est en poussière plus fine et qu'il est plus pur. Nous avons préparé un peu de MnO^2 très pur en précipitant le permanganate par l'alcool, séparant la potasse par des lavages et calcinant ; avec cet oxyde, l'ébullition au contact du sel fondu est très notable, beaucoup de chlore est dégagé. En même temps, un peu de manganèse entre évidemment en combinaison de quelque manière avec le potassium, car la masse fondue prend une couleur rose foncée, et en la dissolvant dans l'eau on obtient une dissolution rose qui contient du manganèse. Toutefois, une grande partie de ce composé de manganèse paraît être décomposée par l'addition de l'eau à la masse fondue. Il faut ajouter qu'après l'addition du manganèse le chlorate est chauffé au rouge jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxygène.

Avec d'autres oxydes on obtient des résultats divers; les oxydes de zinc, magnésium, bismuth, antimoine, cuivre et étain donnent peu ou point de résultat, ni pour hâter la marche du dégagement de gaz, ni pour dégager du chlore lorsqu'on les verse dans le chlorate fondu.

Avec le cobalt, le plomb et les oxydes de fer, ou le HgO rouge commercial, il se produit un accroissement immédiat du dégagement d'oxygène avec lequel on trouve des traces de chlore.

Avec l'oxyde jaune d'uranium, l'anhydride tungstique, et les oxydes ou bleu ou jaune du molybdène MoO^3 ainsi qu'avec V^2O^5, il y a augmentation immédiate du dégagement d'oxygène avec une *forte proportion* de chlore, au point que avec WO^3 et MoO^3, le tube d'essai paraît tout à fait jaune par la présence de ce gaz. Avec le tungstène, le molybdène, le vanadium et les oxydes phosphoriques, le chlorate donne naissance à un sel de potassium soluble, comme on peut s'y attendre; de même avec l'oxyde d'uranium, il paraît se produire un peu d'uranate.

Généralement l'action semble plus énergique avec les oxydes des corps simples capables de produire des oxydes plus oxydés, acides ou anhydrides. Quelques sels d'ammoniaque donnent aussi naissance à un dégagement de chlore, lorsqu'on les verse dans le chlorate fondu, mais ceci peut dépendre, au moins dans une certaine mesure, de la nature de l'acide du sel. L'activité du manganèse doit provenir de la formation d'une petite quantité de manganate ou d'un composé analogue et de la décomposition et recomposition de ce composé dans de telles conditions.

Les substances telles que le noir de platine ou l'asbeste platinisé lorsqu'on les plonge dans le chlorate fondu, produisent certainement un dégagement de gaz sans qu'aucune action chimique s'exerce sur elles-mêmes. Mais c'est une action bien légère et qui cesse en peu de temps. C'est l'action seule des pointes qui facilite le dégagement du gaz.

EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1889

Par M. P. Kienlen, chimiste industriel.

Nous sommes obligés de remettre au prochain numéro la Revue de notre collaborateur, ce dernier ayant été appelé, dès le 5 juillet dernier, pour son service dans l'armée territoriale.

Dr Q.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Encyclopédie d'hygiène et de médecine publique, par une Société de médecins, sous la direction du docteur JULES ROCHARD.

Cette encyclopédie, qui s'annonce comme une œuvre hors ligne destinée à remplacer tous les traités qui l'ont précédée, se composera de dix livres distribués de la façon suivante : livre Ier, Hygiène générale; livre II, Hygiène alimentaire; livre III, Hygiène urbaine; livre IV, Hygiène rurale; livre V, Hygiène hospitalière et assistance publique; livre VI, Hygiène industrielle; livre VII, Hygiène militaire; livre VIII, Hygiène navale; livre IX, Hygiène infantile; livre X, Hygiène internationale et administrative.

Cette encyclopédie a pour but de donner aux médecins les connaissances qui leur sont indispensables pour s'acquitter de leurs fonctions. Elle paraîtra par fascicules de dix feuilles et dans un laps de trois ans. Elle comprendra environ huit volumes in-8° raisin de 800 pages en moyenne. Indépendamment de la table alphabétique qui sera annexée à chaque volume, une table alphabétique très détaillée sera placée à la fin de l'ouvrage pour faciliter les recherches. A partir du 1er juillet, il paraîtra chaque mois un fascicule de dix feuilles avec figures et planches. Prix de chaque fascicule, 3 fr. 50; souscription à forfait, 120 francs.

Les deux premiers fascicules sont en vente. — Lecrosnier et Babe, libraires-éditeurs, place de l'École de médecine.

Les sensations internes, par H. BEAUNIS, professeur de physiologie à la Faculté de médecine, à Nancy, directeur du laboratoire de psychologie physiologique à la Sorbonne (Hautes études). — 1 vol. petit in-8° de 256 pages, faisant partie de la Bibliothèque scientifique internationale, cartonné. Prix : 6 francs. — Librairie Félix Alcan, 108, boulevard Saint-Germain, ancienne librairie Germer-Baillière.

Nouvelles tables de logarithmes à cinq et à quatre décimales pour le service géographique de l'armée. — 1 vol. grand in-8°, Imprimerie nationale. — Se trouve chez Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55. — Prix : 4 francs.

Les boissons hygiéniques, par S. ZABOROWSKI. — 1 vol. in-12 de 158 pages.

Ce volume fait partie de la collection de ces traités à 2 francs, fort minces et peu élégants, que la maison Baillière multiplie à l'infini. Abandonnerait-elle les grands ouvrages qui ont fait la réputation de sa maison?

Annuaire de la chimie industrielle et de l'électro-chimie, par DONATO TOMMASI. — 1re année, 1889, 1 vol. in-18 de 258 pages, chez Bernard Tignol, éditeur, 45, quai des Grands-Augustins.

Ce volume est riche de renseignements qui seront très utiles aux industriels.

Traité théorique et pratique d'électro-chimie, par DONATO TOMMASI, docteur ès sciences.

La quatrième partie de cet ouvrage vient de paraître, 1 vol. grand in-8° de 239 pages. Prix : 6 francs. — Ce traité, parfaitement édité et destiné à un honorable succès, se trouve chez MM. BERNARD et Ce, imprimeurs-éditeurs, quai des Grands-Augustins, 53 *ter*, Paris. — Un dernier fascicule reste à paraître.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. BAUDOIN et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME III°. — II° PARTIE

Livraison 573 — SEPTEMBRE — Année 1889

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA LOI PÉRIODIQUE

I. — Tellurium.

Par M. BOHUSLAV BRAUNER.

(*Journal of the Chemical Society*, juillet 1889.)

SUR LE POIDS ATOMIQUE DU TELLURIUM.

Le poids atomique du tellurium fut déterminé par Berzélius, qui oxydait, à cet effet, du tellurium par de l'acide azotique et pesait le bioxyde de tellurium qui restait après la calcination. Berzélius obtint les nombres suivants : 128.9 (en 1812), 128.9 (1818), et 128.3 (en 1832). En 1857, von Hauer trouva, par l'analyse du bromure de potassium et de tellurium, Te = 127.9 (1). Jusqu'à présent, le nombre rond Te = 128 a été généralement adopté comme exprimant le poids atomique véritable du tellurium.

Cependant, dans le système périodique des éléments chimiques, le tellurium se trouve dans la série VI, entre l'antimoine = 122 et l'iode = 127, et, pour cette raison, Mendeleïeff formula la supposition que le vrai poids atomique du tellurium se range entre ces deux nombres et est voisin de 125 :

Sb.	Te.	I.
122	125	127

Suivant les déterminations faites récemment par J.-P. Cooke, ainsi que d'après les recherches de Stass, ces éléments ont les poids atomiques suivants : Sb = 119.96, et I = 126.86. Nous pouvons donc nous attendre à ce que le poids atomique du tellurium soit encore inférieur au nombre ci-dessus, à savoir près de 123.5.

Cet état de choses a décidé Wills (2) à redéterminer le poids atomique du tellurium. En oxydant du tellurium par de l'acide azotique (I), Wills a obtenu des nombres variant

(1) Tous les poids atomiques employés dans ce mémoire sont rapportés à O = 16, pour des raisons que j'ai exposées dans les *Chemical News*, t. 58, p. 307, et dans les *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 22, p. 1186. Je ferai observer que mes arguments ont été reconnus valides par Horstmann (*Berichte*, t. 22, p. 85) et Ostwald (*Ibid.*, p. 1021), et que Lothar Meyer et Seubert (*Berichte*, t. 22, p. 872-879) se sont prononcés contre ma manière de voir. Les nombres employés sont O = 16; S = 32.07; Cu = 63.3; Br = 79.963; Ag = 107.938.

(2) *Journ. Chem. Society*, 1879, p. 704-713.

de Te = 126.63 à Te = 129.66. L'oxydation par de l'eau régale (II) a donné Te = 128.09 et 128.30. Enfin, l'analyse du bromure de potassium et de tellurium (III) a donné Te = 126.39 à 127.93. Wills tire de ses expériences la conclusion que « le poids atomique du tellurium *n'est pas situé* entre ceux de l'antimoine et de l'iode, mais est plus grand que le poids atomique de ce dernier, qui doit, par conséquent, précéder le tellurium dans la classification de Mendeleïeff ».

Je ferai observer que les nombres obtenus par Wills diffèrent, dans sa première série d'expériences, par 3.03 unités; dans la deuxième série, par 0.21; et, dans la troisième série, par 1.57 unité. Comme 21.4 pour 100 des nombres cités sont *inférieurs* au poids atomique de l'iode, il est certes étrange que des résultats tellement discordants aient pu amener Wills à une conclusion d'une si grande importance théorique.

Il a été récemment démontré par Bazaroff (1) que, de même que l'on voit régulièrement croître les poids atomiques des éléments qui se suivent dans le système périodique, de même on constate une variation régulière de quotients obtenus en divisant le poids atomique d'un élément par celui de l'élément voisin et inférieur. Il était probable que la même régularité se retrouverait dans le cas de tellurium, et qu'un poids atomique inférieur à celui de l'iode serait assigné à cet élément.

L'objet de la recherche qui suit a été la revision complète du poids atomique du tellurium.

Il était à espérer que le tellurium ne resterait pas une exception à la loi périodique, car, bien que le tiers environ des éléments connus n'eussent pas pu entrer dans le système périodique avec leurs poids atomiques primitivement adoptés, on a trouvé ultérieurement que c'étaient les poids atomiques qui étaient défectueux, et non le système périodique. Ces exceptions apparentes sont : Li, Be, Sc, Ti, V, Co, Ga, Y, Nb, Mo, Ru, In, Sb, La, Ce, Ta, Os, Ir, Pt, Bi, Ru, Th et U.

Préparation des matériaux.

J'ai employé deux sortes de matériaux pour préparer du tellurium pur : minerais telluriques hongrois, — nagyagite, sylvanite et petrite, — et tellurium hongrois brut. Après avoir transformé le tellurium brut en chlorure de tellurium, je l'ai précipité à l'état élémentaire par de l'anhydride sulfureux. Le précipité a été fondu, après dessiccation, avec du cyanure de potassium, afin d'éliminer la trace de sélénium éventuellement présente (mais qui ne pouvait pas être decelée, ayant probablement été volatilisée au cours des évaporations réitérées avec de l'acide chlorhydrique concentré), et aussi les traces de métaux lourds entraînés par le tellurium pendant la précipitation par l'anhydride sulfureux. De la solution rouge clairet de tellurure de potassium, le tellurium a été précipité par un courant d'air. Finalement, il a été placé dans de petites nacelles de porcelaine qui ont été introduites dans un large tube en verre de Bohême, entouré de gaze métallique, et a été distillé dans un courant d'hydrogène. Des traces de tellurures de métaux lourds sont restées dans les nacelles.

Le tellurium distillé forme une masse cristalline à éclat argenté qui ne change pas de couleur par l'exposition à l'air. Pendant la distillation, une partie du tellurium se combine à l'hydrogène pour former de l'hydrogène telluré qui, avant de s'échapper du tube chauffé, se décompose de nouveau en laissant déposer de beaux cristaux de tellurium mesurant 1 centimètre de longueur ou plus. Quant à l'hydrogène mis en liberté, il contient toujours une certaine quantité d'un gaz très vénéneux qui possède une odeur extrêmement désagréable et se comporte comme de l'hydrogène telluré.

Par ce procédé compliqué, j'ai préparé de grandes quantités de tellurium, dont les propriétés s'accordaient avec celles que l'état actuel de nos connaissances assigne au tellurium pur. Il peut être redistillé dans de l'hydrogène sans laisser de résidu et est exempt d'impuretés qui peuvent être decelées par l'analyse qualitative.

(1) *Journal de la Société physico-chimique russe,* 1887, p. 61-73.

DÉTERMINATION DU POIDS ATOMIQUE.

J'avais l'intention de déterminer le poids atomique du tellurium par le plus grand nombre possible de méthodes différentes; mais, au cours de cette investigation, je me suis convaincu qu'il était très difficile d'imaginer des méthodes qui fussent appropriées au but. Sous ce rapport, comme sous bien d'autres, le tellurium se rapproche de son « atomanalogue » voisin et horizontal, l'antimoine, dont Berzélius avait dit en 1812 : « Je n'ai jamais opéré sur une substance avec laquelle il fût tellement difficile d'obtenir des résultats constants. »

Tous les réactifs employés dans le cours de cette recherche, comme l'acide chlorhydrique, l'acide azotique et l'acide sulfurique, avaient été soumis à la distillation fractionnée dans des vases de platine; l'eau employée a été redistillée avec du permanganate de potasse et la vapeur a été refroidie dans un condensateur de platine; les poids employés ont été vérifiés par la méthode de vibration.

A. — *Transformation du tellurium dans le bioxyde.*

J'ai oxydé du tellurium (*a*) par l'acide azotique et (*b*) par l'eau régale.

a) *Oxydation par l'acide azotique.* — Le tellurium, réduit en une poudre fine, a été traité, dans les expériences 1 et 2, par de l'acide azotique étendu dans un creuset de platine. Le tellurium s'y dissout aisément. La réaction terminée, le contenu du creuset a été évaporé à siccité au bain-marie, et ensuite chauffé lentement à 400°. Mais il a été observé que l'azotate basique de tellurium formé perd sa dernière trace d'acide azotique à une température où une partie de l'anhydride tellureux contenu dans le creuset commence à se volatiliser.

L'expérience 3 a été conduite dans un ballon en verre de Bohême dur (antérieurement bouilli avec de l'eau régale), en sorte que les portions volatiles pussent se condenser dans le col du ballon. Cette méthode a été abandonnée, parce qu'elle ne fournissait pas de résultats constants.

Expériences nos	Tellurium. grammes.	Bioxyde de tellurium. grammes.	Poids atomique.
1	1.9509	2.4437	126.7
2	0.9212	1.1523	127.6
3	1.2947	1.6267	124.8

b) *Oxydation par l'eau régale.* — Des quantités pesées de tellurium pur réduit en poudre ont été placées dans un ballon en verre de Bohême dur, et, après addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, on a introduit par petites portions l'acide azotique. Comme une portion du liquide finement divisé était entraînée par les gaz qui se dégageaient, le col du ballon a été muni d'un tube à boules dont l'extrémité se rendait dans un gobelet rempli d'acide azotique. Les gaz sont ainsi forcés de passer à travers l'acide azotique contenu dans les boules et le gobelet, et, de cette façon, les éclaboussures de la solution de tellurium se condensent complètement dans l'appareil.

En évaporant la dissolution du tellurium dans l'eau régale, une partie du tétrachlorure de tellurium formé se volatilise, — fait dont Wills n'a point tenu compte dans ses expériences, — et puis des substances organiques contenues dans l'air se condensent dans la solution en déterminant, à une température plus élevée, la réduction d'une portion du tétrachlorure. Pour éviter ces sources d'erreurs, la solution de tellurium a été évaporée dans un courant d'air sec et pur, aspiré à travers : 1° un flacon contenant une solution de potasse; 2° un tube en U rempli d'ouate; 3° un tube contenant de la pierre ponce humectée d'acide sulfurique; et 4° un tube renfermant du platine spongieux chauffé au rouge. Ce dernier tube se rendait dans le ballon contenant la solution de tellurium et chauffé au bain d'air. Le ballon était muni d'un tube abducteur à boules

qui descendait jusqu'au fond d'un flacon qui était relié à un aspirateur. Les boules du tube abducteur et le flacon servaient à condenser les acides qui se dégageaient du ballon contenant la solution de tellurium. Les différentes pièces dont se compose cet appareil ont été reliées par des jointures hermétiques en verre rajustées à l'émeri ou soudées ensemble, de façon à éviter tout emploi de bouchons ou de caoutchouc.

Le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique qui se condense dans les boules et le flacon fournit, étant évaporé avec de l'acide sulfurique, plusieurs milligrammes de sulfate basique de tellurium (voir plus bas, B), mais il reste encore à déterminer si la totalité de tellurium qui s'échappe du ballon peut être recueillie de cette façon. Quoi qu'il en soit, même en négligeant cette petite quantité de tellurium, le poids atomique de celui-ci sera encore de 1/2 unité trop grand. Après évaporation à siccité, le résidu dans le ballon a été évaporé à plusieurs reprises avec de l'acide azotique dans un courant d'air à 110°, et a finalement été chauffé à 440°. Mais j'ai trouvé que, au moment où le trioxyde de tellurium se décompose dans le bioxyde et oxygène, le bioxyde commence à se volatiliser. De plus, quand le « bioxyde de tellurium » était traité, après pesée, par de l'acide chlorhydrique, il restait toujours un résidu blanc qui ne se dissolvait pas dans l'acide, même après une longue ébullition.

Expériences nos	Te grammes.	TeO^2 grammes.	Poids atomique.
4	2.3092	2.9001	125.0
5	2.8153	3.5332	125.5
6	4.0176	5.0347	126.4
7	3.1613	3.9685	125.3
8	0.8399	1.0526	126.4

B. — *Transformation du bioxyde de tellurium dans le sulfate basique.*

Marignac (1) ayant réussi à déterminer le poids atomique du bismuth par la transformation de son oxyde en sulfate de bismuth, j'ai essayé la même méthode avec le bioxyde de tellurium. Dans ce but, j'ai dissous du bioxyde de tellurium dans de l'acide chlorhydrique, et la dissolution (contenant toujours une certaine quantité d'une substance blanche indissoute) a été évaporée à siccité avec un léger excès d'acide sulfurique. Aussitôt que l'acide chlorhydrique a été chassé, la solution a laissé déposer de beaux cristaux reluisants de sulfate basique de tellurium, $Te^2O^4SO^3$. Il est digne de remarque que, quand l'opération était conduite dans des creusets de platine, les résultats obtenus étaient inférieurs (expér. 9, 10, 11), tandis que, dans des creusets de verre ou de porcelaine, l'excès d'acide sulfurique ne pouvait être chassé sans que le sulfate ne subît une décomposition partielle, de telle sorte que les résultats obtenus étaient très hauts (expér. 12, 13) :

Expériences nos	Te^2O^2 grammes.	Te^2SO^7 grammes.	Poids atomique.
9	2.4437	3.0570	127.5
10	1.0526	1.3202	125.5
11	1.1523	1.4461	125.0
12	5.0239	6.2182	136.4
13	2.9818	3.7197	129.4

C. — *Transformation du tellurium dans le sulfate basique.*

J'ai transformé du tellurium dans son bioxyde, et celui-ci en sulfate. Les expériences 14 à 19, conduites dans des creusets de platine, ont de nouveau donné des résultats plus bas que l'expérience 20 qui a été faite dans un ballon de verre :

---

1) *Archives sc. phys. et nat.*, t. 10, p. 17.

Expériences nos	Te grammes.	Te^2SO^7 grammes.	Poids atomique.
14	1.9509	3.0570	127.1
15	0.9212	1.4461	126.4
16	0.8399	1.3202	125.9
17	0.5836	0.9166	126.2
18	0.5243	0.8261	125.1
19	1.5464	2.4405	124.6
20	5.1674	8.0271	130.0

J'ai abandonné cette méthode, attendu que, malgré les plus grands soins, elle ne m'a jamais fourni de résultats constants.

D. — *Synthèse du tellurure d'argent.*

J'ai fait passer de la vapeur de tellurium sur de l'argent pur (pour la préparation, voir plus bas), pesé dans une nacelle de porcelaine et chauffé dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'acide carbonique. J'ai purifié celui-ci en le faisant passer sur du carbonate de soude, et ensuite sur du fil d'argent et de cuivre chauffé au rouge. Par le refroidissement dans un courant d'acide carbonique, le tellurure d'argent, ayant la composition approximative Ag^2Te, est resté dans la nacelle en forme d'une masse cristalline à éclat métallique.

Expérience 21. — 1 gr. 1434 d'argent ont fourni 1 gr. 8019 de tellurure argentique (contenant 0 gr. 6585 Te), d'où l'on calcule le poids atomique Te = 124.3. Il était possible que l'intérieur de la masse contînt de l'argent métallique non combiné; pour cette raison, j'ai mélangé une nouvelle portion d'argent finement divisé avec un excès de tellurium réduit en poudre, et j'ai fortement chauffé le mélange préalablement fondu dans un courant d'acide carbonique.

J'ai trouvé que le tellurure d'argent ainsi obtenu était plus friable et plus fusible que celui décrit plus haut, et qu'il contenait un excès de tellurium en comparaison de la quantité exigée par la formule Ag^2Te, tandis que, si sa composition se rapproche de cette formule, il n'est pas fusible même à la température de la chaleur rouge et est beaucoup moins friable.

Expérience 22. — Les quantités suivantes de tellurure d'argent ont été préparées avec 0 gr. 5382 d'argent :

	Durée de l'échauffement en heures.	Tellurure. grammes.	Poids atomique.
(*a*)	4	0.8607	129.5
(*b*)	7	0.8589	128.6
(*c*)	15	0.8560	127.5

Pour chasser l'excès de tellurium qui pouvait être contenu à l'intérieur de la masse fondue, j'ai réduit en poudre le tellurure, et je l'ai chauffé pendant cinq heures. Il n'était plus fusible et son poids était finalement de 0 gr. 8513. Ce nombre correspond au poids atomique Te = 125.6.

Expérience 23. — 1 gr. 0796 d'argent ont été mélangés avec du tellurium en excès, et le mélange a été chauffé comme il a été décrit plus haut. Au bout de trois heures, il s'était formé 1 gr. 8906 de tellurure d'argent; au bout de onze heures, 1 gr. 7194. L'hydrogène ne réduit pas ce composé en argent pur; au contraire, l'argent semble se combiner plus facilement en sa présence à un excès de tellure, et celui-ci se dégage plus facilement. 1 gr. 7187 de tellurure d'argent ont été obtenus, ce qui donne pour le poids atomique du tellure Te = 127.8.

Expérience 24. — Pour produire une température très élevée, j'ai employé un four-

neau à tubes de Fletcher. La nacelle contenant le tellurium et l'argent a été portée au rouge pendant une demi-heure, et ensuite, pendant dix minutes seulement, au jaune, parce que, par un échauffement plus prolongé à cette température, la nacelle fond à l'intérieur du tube de porcelaine. 0 gr. 4917 d'argent ont fourni 0 gr. 7835 de tellurure, d'où l'on a Te = 128.1.

On voit, d'après ces expériences, qu'au point où le tellurure d'argent contient, pour 2 atomes d'argent, 127.5 à 128.1 parties de tellurium, l'excès de ce dernier n'est mis en liberté qu'avec la plus grande difficulté. Cependant, si l'on augmente artificiellement la surface du tellurure d'argent, la dissociation de ce composé commence à se produire.

La synthèse partielle du tellurure d'argent ne donne pas de résultats suffisamment exacts pour qu'ils puissent servir à la détermination du poids atomique du tellurium.

E. — *Synthèse du tellurure de cuivre.*

Le cuivre se combine au tellurium avec beaucoup plus d'énergie que l'argent, en sorte qu'un tellurure de la composition Cu^2Te absorbe, étant chauffé dans la vapeur de tellurium, de nouvelles portions de ce corps. Cette absorption se produit mieux dans une atmosphère d'hydrogène que dans une atmosphère d'anhydride carbonique.

Le cuivre employé dans ces expériences a été préparé d'après la méthode de Hampe (1), c'est-à-dire par l'électrolyse d'une solution cuivrique dont les impuretés avaient été éliminées au moyen d'une précipitation fractionnée par de la potasse caustique. Avant chaque expérience, le cuivre pur était chauffé dans un courant d'hydrogène et refroidi ensuite dans une atmosphère d'anhydride carbonique.

Comme les polytellurures de cuivre, qui se forment d'abord, mettent en liberté, avec plus de difficulté que les polytellurures d'argent, le tellurium qu'ils contiennent en excès sur la quantité exigée par la formule Cu^2Te, il a fallu employer toute la chaleur du four Fleicher. Le mélange de cuivre et de tellurium a été placé dans une petite nacelle de porcelaine dont la surface externe a été dégourdie à l'aide d'acide fluorhydrique. Cette nacelle a été introduite dans une autre plus large et remplie de sable de Calais, et cette dernière a été placée dans le tube de porcelaine, également sur une couche de sable, pour éviter la fusion des différents vases de porcelaine. La synthèse du tellurure de cuivre a été effectuée de la même manière que celle du tellurure d'argent, mais à une température beaucoup plus élevée.

Des nombreuses expériences faites, je ne relaterai ici que celles qui peuvent être considérées comme typiques.

Expérience 25. — Le tellurure de cuivre a été pesé, après avoir été chauffé pendant un temps déterminé au rouge jaune, et puis chauffé de nouveau. On verra, d'après les nombres ci-dessous, que la quantité de tellurium dégagé devient toujours plus petite à mesure que nous nous approchons du tellurure de la composition Cu^2Te.

0 gr. 5033 de cuivre ont fourni les quantités suivantes de tellurure :

	Durée de l'échauffement en minutes.	Cu^2Te grammes.	Perte de tellure par minute.	Poids atomique.
(*a*)	5	1.1316	—	—
(*b*)	15	1.0533	0.0078	—
(*c*)	25	1.0207	0.0033	130.2
(*d*)	30	1.0108	0.0020	127.7
(*e*)	35	1.0044	0.0013	126.1

Le tellurure de cuivre préparé par fusion dans un courant d'anhydride carbonique est une masse cristalline bleu d'acier, dont la surface était couverte, dans l'expérience

(1) *Zeitschrift analyt. Chemie*, 1874, p. 352.

25 (*c*), de petites ampoules qui semblaient prouver que le composé Cu^2Te contenait une petite quantité de cuivre à l'état libre.

Par l'échauffement prolongé au rouge des polytellurures dans un courant d'hydrogène, on obtient de beaux rhomboèdres d'un tellurure possédant une coloration bleue et un éclat considérable.

F. — *Synthèse du tellurure d'or.*

Les polytellurures d'or (alliages d'or et de tellurium) sont des composés cristallins à éclat argenté. Chauffés au rouge dans un courant d'anhydride carbonique, ils se dissocient aisément en laissant finalement un mélange de tellurure d'or (Au^2Te) et d'or. Je n'entrerai pas ici dans les détails de ces expériences, étant donné qu'elles ne peuvent pas être utilisées pour la détermination du poids atomique du tellurium.

Tous les tellurures métalliques obtenus par synthèse et brièvement mentionnés plus haut offrent des exemples intéressants, en partie de composés définis, en partie d'alliages. Ils confirment la loi, énoncée en 1859 et 1865 par Beketoff (1), que l'affinité des deux corps hétérogènes atteint le maximum lorsque les poids des masses prenant part à la réaction sont égaux. On le voit clairement d'après le tableau suivant :

$Cu^2 : Te = 126 : 126.$
$Ag^2 : Te = 216 : 126.$
$Au^2 : Te = 394 : 126.$

La stabilité à des températures élevées décroît considérablement depuis le terme le plus haut (Cu^2Te) jusqu'au terme le plus bas (Au^2Te).

G. — *Analyse du bioxyde de tellurium.*

Petterson et Ekman ont déterminé le poids atomique du sélénium en réduisant le bioxyde de sélénium par de l'acide sulfureux et pesant le sélénium précipité. J'ai employé la même méthode pour déterminer le poids atomique du tellurium.

J'ai préparé du bioxyde de tellurium pur en dissolvant du tellurium distillé dans de l'eau régale, évaporant à plusieurs reprises la solution avec de l'acide azotique distillé et fondant le résidu, par petites portions, dans des creusets de platine. Après une courte fusion, le bioxyde de tellurium s'obtient à l'état d'une masse brillante et cristalline couleur de crème qui devient jaune ou jaune brunâtre si la fusion est continuée au delà du temps absolument nécessaire.

Des quantités pesées de bioxyde réduit en poudre ont été dissoutes dans de l'acide chlorhydrique, dans l'appareil décrit plus haut (p. 1019), afin d'éviter la perte par volatilisation du tétrachlorure formé. La solution jaune obtenue a été mélangée dans le même ballon avec de l'acide sulfureux concentré. J'ai remarqué que le tellurium précipité était quelquefois si finement divisé qu'il formait une solution transparente d'un bleu verdâtre foncé, bleue ou violette (2). La solution a été chauffée à 60-70° et complètement saturée par de l'anhydride sulfureux. Le tellurium s'est précipité à l'état floconneux. La solution a été chauffée pendant quelque temps pour compléter la réduction et la séparation, et le précipité a été lavé d'abord avec de l'acide sulfureux étendu, et ensuite avec de l'eau. Mais le tellurium finement divisé s'oxyde si facilement qu'une petite quantité passe toujours en solution, en sorte que la portion filtrée, concentrée et traitée par de l'acide sulfureux, fournit toujours de petites quantités de tellurium. Cette tendance à l'oxydation du tellurium finement divisé est tellement grande que, abandonnée pendant un certain temps avec de l'acide chlorhydrique froid au contact de l'air, le tellurium passe en quantités considérables en solution à l'état de tétrachlorure, tandis que le tellurium non oxydé est insoluble dans l'acide chlorhydrique froid.

---

(1) Beketoff, *Recherches sur les phénomènes de déplacement.* — Karkoff, 1865 (ouvrage publié en russe).
(2) Dans les mêmes conditions, le tellurium donne des solutions d'un beau bleu intense.

L'oxydation du tellurium est plus manifeste lorsqu'on le fait sécher à 100°, ainsi qu'il ressort des expériences suivantes :

Expérience 26. — 3 gr. 8745 de bioxyde de tellurium ont été réduits comme il a été décrit plus haut et séchés à 110° sur un filtre pesé. La théorie demande (voir H) 79.93 pour 100 Te. Les quantités obtenues pesaient :

(*a*) Après 2 heures	3 gr. 1249 = 80.63	pour 100.
(*b*) Après 6 autres heures	3 gr. 1279 = 80.71	—
(*c*) —	3 gr. 1396 = 81.01	—

Ce grand accroissement de poids est en partie dû à la cause mentionnée plus bas.

Les résultats obtenus en desséchant le tellurium dans le vide ou dans un courant d'anhydride carbonique ne sont pas de beaucoup meilleurs, attendu que, après la fusion dans un courant d'hydrogène pur du tellurium ainsi desséché, on obtient toujours des gouttes d'eau, ce qui prouve que le tellurium a été partiellement oxydé pendant le lavage.

Le tellurium finement divisé passe à travers l'amiante et même à travers la pierre ponce artificielle, en sorte que, pour éviter l'emploi de filtres de papier pesés, j'ai employé la méthode de filtres renversés, en la modifiant quelque peu. J'ai finalement lavé le tellurium avec de l'alcool et l'ai desséché à 110° dans une atmosphère d'hydrogène. Malheureusement, j'ai trouvé que des quantités considérables d'acides chlorhydrique et sulfurique étaient entraînées par le tellurium de la solution dont il est précipité. Mais ces acides ont pu en grande partie être éliminés en chauffant le précipité à 300° environ dans un courant d'hydrogène. Les résultats sont donc à peu près exacts, ainsi qu'on le voit d'après les nombres suivants :

Expérience 27. — 2 gr. 5489 de bioxyde de tellurium, après réduction par de l'acide sulfureux et dessiccation à 130° dans un courant d'hydrogène dans le même ballon qui a servi à le précipiter, ont donné (*a*) 2 gr. 0389 de tellurium. La portion filtrée (*b*) en a fourni 0 gr. 0047. La portion (*a*) a été chauffée à 300° dans un courant d'hydrogène, et les vapeurs qui s'en dégageaient donnaient, avec une solution d'azotate d'argent, un précipité blanc, et non noir, ce qui prouvait qu'il s'était formé de l'acide chlorhydrique, et non de l'hydrogène telluré. La perte de poids était de 0 gr. 0062, de telle sorte que le poids réel du tellurium était égal à 2 gr. 0374.

En effectuant les calculs, on a pour le poids atomique du tellurium Te = 127.5, et pour la composition du bioxyde :

Te	79.93	pour 100.
O	20.07	—
	100.00	

H. — *Analyse du tétrabromure de tellurium.*

Les méthodes décrites sous A*a*, A*b*, C, D, E et F, ont donné des nombres qui diffèrent peu du poids atomique théorique du tellurium, Te = 125, et, d'après ces résultats, on aurait été autorisé à adopter ce nombre comme exprimant le véritable poids atomique du tellurium, — comme l'a fait pendant un temps l'auteur, — s'il y avait eu meilleure concordance entre les résultats obtenus, ce qui n'a malheureusement jamais été le cas.

De toutes les méthodes mentionnées dans ce mémoire, ce n'est que celle décrite sous F qui semble donner des résultats favorables, bien que non sans difficultés. Mais ici nous avons un cas très défavorable de détermination d'un poids atomique, — pesée du tellurium, résultant de l'analyse, à l'état élémentaire.

Je m'attendais à obtenir de bons résultats par l'analyse du tétrabromure de tellurium, étant donné que, suivant Stas (1), le dosage gravimétrique et surtout le dosage volumétrique du brome sont les plus exactes des déterminations quantitatives. Cette méthode

(1) *Mémoires de l'Académie royale de Belgique*, t. 43, p. 1-105.

a récemment été employée avec succès par J.-P. Cooke (1) pour la détermination du poids atomique de l'antimoine; par Mallet (2) dans le cas d'aluminium; par Thorpe (3) pour le titanium, et par Thorpe et Laurie (4) pour la détermination du poids atomique de l'or.

Ni la détermination gravimétrique, ni la détermination volumétrique du chlore dans les chlorures, ne pouvait fournir, dans le cas qui nous occupe, de résultats favorables, à cause de la solubilité relativement grande du chlorure d'argent dans l'eau et dans les solutions employées, ainsi qu'il a été démontré dans une très remarquable recherche publiée par Stas (5).

Préparation du brome pur.

Le brome pur employé dans mes expériences avait été préparé suivant deux méthodes, dont la première était celle préconisée par Stas. Du brome commercial a été d'abord itérativement agité avec de l'eau, dissous dans une solution de bromure de calcium (préparée avec le même brome, avec de l'hydrate de chaux et de l'ammoniaque), précipité par de l'eau et desséché sur du bromure de calcium et de la chaux. La dernière trace de l'eau a été éliminée au moyen de peroxyde de phosphore, qui avait été sublimé dans un courant d'air sec.

La seconde méthode consistait à distiller du bromure de potassium (350 grammes) dissous dans l'eau (500 grammes) avec une quantité de mélange chromique (150 grammes de bichromate de potasse dissous dans 600 grammes d'acide sulfurique pur et additionné de 500 grammes d'eau) insuffisante pour sa complète décomposition. Pour prévenir les explosions dangereuses qui auraient pu être occasionnées par la chaleur développée au cours de la réaction, la grande cornue qui contenait le mélange a été immergée dans un vase spacieux rempli d'eau à 65° environ. La quantité de brome brut ainsi obtenue était de 210 grammes au lieu des 235 gr. 1 exigées par la théorie.

Pour débarrasser ce brome des dernières traces de chlore et d'iode, j'ai employé un procédé recommandé par Stas (6), mais insuffisamment connu des chimistes. Ce procédé consiste à distiller 400 grammes de brome d'un mélange de 300 grammes d'eau, de 250 grammes de bromure de potassium et de 25 grammes d'oxyde de zinc granulé (préparé en chauffant à blanc du nitrate basique de zinc). Le même mélange peut servir à la rectification de deux portions successives de brome de 400 grammes chacune. Le brome obtenu a été desséché sur du bromure de calcium anhydre, et la dernière trace d'eau a été éliminée à l'aide de baryte anhydre.

Le brome préparé d'après chacune de ces méthodes a été distillé dans un appareil composé entièrement de pièces de verre. Il bouillait à 63°, mais en en traitant une portion par de la potasse caustique, on pouvait percevoir l'odeur d'un composé organique bromé — bromoforme ou tétrabromure de carbone — due à l'action du brome sur les particules de poussière et de papier à filtrer invariablement contenues dans les réactifs. Nous devons regarder avec admiration les grands soins que Stas a dû apporter dans ses travaux pour obtenir du brome presque exempt de composés carbonés contenant du brome.

PRÉPARATION DU TÉTRABROMURE DE TELLURIUM.

Pour préparer du tétrabromure de tellurium, j'ai employé un tube à combustion fait du meilleur verre de Bohême, dont une extrémité était scellée et arrondie et l'autre

(1) *Proc. Amer. Acad.*, t. 13, p. 1-71; t. 15, p. 251-255, et t. 17, p. 13-22.
(2) *Phil. Trans.*, 1880; *Chemical News*, 45 et 46.
(3) *Journ. Chem. Society*, 1885, p. 108.
(4) *Ibid.*, 1887, p. 565.
(5) « Recherches de statique chimique » (*An. de chimie et de physique*, 4e série, t. 25, p. 22-94; série 5, t. 3, p. 145-188 et 289 à 327).
(6) *Mém. Ac. belge*, t. 43, p. 90-93.

extrémité allait en s'élargissant coniquement. Dans cette dernière pouvaient s'engager (*a*), le tube d'un flacon laveur de Drechsel et (*b*), un tube de verre de même diamètre, dont l'autre extrémité était étirée et soudée à un tube en U.

Le tube à sublimation a été placé verticalement dans de l'eau froide, plusieurs grammes de brome pur y ont été jetés, et ensuite on y a ajouté par petites portions du tellurium réduit en poudre, en agitant de temps à autre le liquide. Pour séparer l'excès de brome, le bout de l'appareil Drechsel a été inséré dans l'ouverture conique du tube à combustion et celui-ci a été chauffé dans de l'eau chaude; pendant toute la durée de l'opération, on a fait passer un courant d'anhydride carbonique sec à travers le tube. Le tétrabromure de tellurium est resté dans le tube sous forme d'une belle masse jaune. Mais le produit n'est pas pur, attendu qu'il contient à l'intérieur une certaine quantité de tellurium libre qui a échappé à l'action du brome. Lorsqu'on chauffe ce mélange à une température plus élevée, il se forme du bibromure de tellurium :



$$TeBr^4 + Te = 2\,TeBr^2.$$

Le tétrabromure de tellurium ne peut pas être fondu ou bouilli sous la pression ordinaire sans qu'il ne subisse une décomposition partielle en brome libre et en bibromure noir verdâtre :



$$TeBr^4 = TeBr^2 + Br^2.$$

Le composé bibromé donne une vapeur violet foncé.

Après nombre d'expériences, la méthode suivante a été employée pour la préparation du tétrabromure de tellurium pur. Le tube à sublimation contenant le tétrabromure jaune a été relié au tube en U rempli de pierre ponce humectée d'acide sulfurique, dont le bout libre a été mis en communication avec une pompe. Le tube à sublimation a été chauffé dans un bain d'air, fait avec des pièces d'asbeste jointes à l'aide de fils de platine. Le bain pouvait être couvert d'une plaque de mica qui permettait de suivre les modifications subies par le tétrabromure sous l'influence de la température.

Le vide fait dans le tube, on a chauffé à 200°. A cette température, le bibromure plus volatil pouvait être séparé, *par sublimation fractionnée*, du tétrabromure moins volatil qui est resté au fond du tube. En portant alors la température à 300°, le tétrabromure s'est sublimé sans laisser de résidu et s'est condensé sur les parois plus froides en forme de croûtes cristallines rouge de feu qui deviennent orangées par le refroidissement. Si de l'oxybromure de tellurium avait été en présence, il se serait décomposé en laissant un résidu de bioxyde de tellurium :



$$2\,TeOBr^2 = TeBr^4 + TeO^2,$$

ainsi qu'il a été établi par des expériences spéciales sur du bromure préparé avec du tellurium superficiellement oxydé.

Les croûtes de tétrabromure pur sont très friables, se détachent facilement des parois du tube et ne sont pas hygroscopiques étant pesées dans un petit ballon à peser en verre mince, bouché à l'émeri. Un ballon vide d'égales dimensions était toujours placé sur l'autre plateau de la balance. Par la méthode de vibrations, le poids de la substance pouvait être déterminé dans la limite de quelques centièmes d'un milligramme.

Le bromure se dissout aisément dans une dissolution d'acide tartrique (2 parties) dans l'eau (2 parties) sans laisser de résidu; mais si la solution d'acide tartrique est plus concentrée, il se produit une décomposition avec séparation d'acide tellurique peu soluble. La solution orangée contient du tétrabromure de tellurium; mais, par l'addition d'eau, cette coloration disparaît et le liquide contient une solution bromhydrique de tartrate de tellurium. Si le bromure avait contenu une trace d'oxybromure, l'acide tellurique serait resté indissous.

Dans une expérience préliminaire, une dissolution tartrique de tétrabromure de

tellurium a été précipitée par de l'azotate d'argent de la manière usuelle et le bromure d'argent a été pesé.

Expérience 28. — 3 gr. 1591 de tétrabromure de tellurium ont fourni 5 gr. 3612 de bromure d'argent. D'où Br = 72.22 pour 100. Ce nombre correspond au poids atomique Te = 123.0. Des expériences ultérieures plus exactes ont démontré que la teneur réelle en brome n'était égale qu'à 71.48 pour 100, en sorte que le bromure d'argent doit avoir pesé 0 gr. 0552 de trop.

L'examen approfondi de cette source d'erreur a démontré qu'elle était due à deux causes :

Premièrement, j'ai trouvé que, dans des solutions concentrées contenant du tellurium, de l'acide tartrique et du brome, l'azotate d'argent donne un précipité de bromure d'argent, qui se sépare rapidement, et aussi des écailles cristallines luisantes qui se déposent lentement à la surface du premier précipité. Celles-ci sont composées d'émétique tellurio-argentique et ont probablement la composition $(C^4H^4O^6)^2 Ag^2 (TeO), 2H^2O$, ainsi qu'il ressort de l'analyse suivante :

Expérience 29. — 0 gr. 4660 de substance ont donné 0 gr. 1913 AgCl.

Trouvé :	Théorie :
30.9	31.2 pour 100.

Le citrate analogue semble répondre à une formule plus compliquée :



$$(C^6H^5O^7)^2Ag^3H (TeO), 2H^2O.$$

Expérience 30. — 0 gr. 6491 ont donné 0 gr. 3205 AgCl.

Trouvé :	Théorie :
37.1	36.7 pour 100.

Le tartrate de tellurium manifeste une analogie complète avec le tartrate stibié, car Cooke a observé que, dans une solution tartrique de tribromure d'antimoine, l'azotate d'argent précipite le composé $(C^4H^4O^6) Ag (SbO), H^2O$.

Pour éviter la formation de l'émétique tellurio-argentique et sa précipitation à côté du bromure d'argent, la précipitation de ce dernier a été opérée en présence d'une quantité suffisante d'eau et d'acide azotique, mélange dans lequel cette substance est aisément soluble. En outre, on a évité d'employer tout excès d'argent, l'émétique tellurio-argentique ne se formant qu'en présence d'un excès d'azotate d'argent.

La seconde cause du poids trop élevé du bromure d'argent obtenu est celle-ci : Le bromure d'argent entraîne facilement des substances étrangères des solutions dont il est précipité. Il se comporte de même avec le tartrate de tellurium, vu qu'il devient noir au contact du zinc et de l'eau. Cette source d'erreur ne peut être évitée que lorsqu'on agite vigoureusement, suivant la méthode de Stas, le bromure d'argent avec la solution dont il a été précipité et avec l'eau acidulée d'acide azotique employée à son lavage — dans l'obscurité parfaite. En effet, on obtient dans ces conditions, un bromure d'argent pur exempt de tellurium.

Plusieurs expériences préliminaires faites de cette façon ont donné des résultats se rapprochant de la vérité. Je les omets pour ne pas trop charger mon mémoire, quoique les premières expériences aient semblé hérissées de difficultés insurmontables.

Expérience 31. — 3 gr. 82048 de tétrabromure de tellurium, dissous dans de l'acide tartrique ont été précipités par la quantité théorique d'azotate d'argent, lavés en agitant itérativement le liquide, et le bromure d'argent a été collecté par la méthode de filtration renversée. Il pesait 6 gr. 41734 = 71.482 pour 100 Br. D'où on calcule le poids atomique du tellurium Te = 127.61.

Après ces expériences, j'ai employé les méthodes volumétrique et gravimétrique combinées à l'analyse du tétrabromure de tellurium.

SUR L'ARGENT PUR ET SES PROPRIÉTÉS.

J'ai préparé de l'argent pur suivant deux méthodes proposées par Stas.

A). — De l'argent très pur fourni par l'Hôtel des Monnaies a été dissous dans de l'acide azotique distillé, et la solution d'azotate d'argent fondu a été précipitée par de l'acide chlorhydrique distillé. Après lavage et agitation prolongés, le chlorure a été soumis à l'ébullition avec de l'eau régale et réduit ensuite par du sucre de lait et de la soude caustique. Le métal a été bouilli avec de l'acide sulfurique, mis en digestion avec de l'ammoniaque et fondu avec du borax et du nitre dans un creuset de Paris. Après avoir coulé le métal fondu dans des moules en kaolin, j'ai placé les barres entre deux rouleaux d'acier bien huilés pour les transformer en plaques minces, et j'ai nettoyé celles-ci avec du sable, de l'ammoniaque et de l'alcool. Les plaques ont été coupées en pièces d'environ un gramme et ses subdivisions, et ont finalement été chauffées dans un creuset de porcelaine à la température voisine du point de fusion de l'argent.

B). — Un alliage ordinaire d'argent et de cuivre contenant 900 millièmes d'argent, a été dissous dans de l'acide azotique, et les nitrates de cuivre et d'argent mélangés ont été fondus pendant quelque temps. La masse fondue a été traitée par de l'ammoniaque étendue, la solution a été abandonnée à elle-même pendant plusieurs jours, et puis filtrée.

A cette solution on a ajouté deux fois la quantité de sulfite d'ammoniaque nécessaire pour précipiter la solution d'argent (qui contenait moins de 2 pour 100 Ag) et on l'a abandonnée à elle-même dans des ballons bouchés remplis jusqu'aux goulots. La presque totalité de l'argent s'est précipitée en magnifiques cristaux. Le reste de l'argent a été précipité par l'échauffement de la solution. La précipitation est complète, la perte totale ne dépassant pas 0.5 pour 100. Après lavage, l'argent a été mis en digestion avec de l'ammoniaque concentrée pendant plusieurs semaines dans un ballon bouché.

En évaporant la solution, j'ai obtenu une substance noire *non explosive* qui, traitée par de l'acide chlorhydrique, a donné du chlorure d'argent. La portion filtrée contenait une petite quantité de cuivre s'élevant comme il a été établi par le dosage colorimétrique, à 0.0002 environ de l'argent employé.

L'argent a de nouveau été fondu avec du borax et du nitre, coulé dans des moules en kaolin; les barres ont été traitées par du carbonate potassique et du carbonate sodique en fusion, et lavées successivement avec de l'acide chlorhydrique bouillant et de l'ammoniaque. Une portion a été distillée dans un fourneau fait entièrement en chaux, mais une petite quantité seulement a ainsi été obtenue, un chalumeau en verre *dur* ayant été employé à défaut d'un chalumeau en platine. L'autre portion qui a servi à déterminer le poids atomique du tellurium, avait été fondue dans un fourneau en chaux, et granulée en jetant le métal fondu d'une hauteur considérable dans de l'eau distillée.

L'argent ainsi préparé avait une magnifique couleur blanche, et son titre était, suivant Stass = 99.997, l'argent distillé étant = 100.00.

SUR L'OCCLUSION D'OXYGÈNE DANS L'ARGENT DE STAS.

Ainsi que l'on sait, Dumas (1) avait trouvé que l'argent jusque-là considéré comme pur, dégageait des quantités considérables d'oxygène étant chauffé dans le vide, en sorte que son titre devient 99.992 à 99.975 au lieu de 100, suivant qu'un kilogramme de métal dégagé de 57 à 174 centimètres cubes d'oxygène occlus = 0.008 à 0.025 pour 100 en poids.

Ce fait est de la plus haute importance théorique, l'argent étant en réalité le point de départ des déterminations de poids atomiques, faites par Stas, et par conséquent,

(1) *Ann. chim. phys.* [5], t. 15, p. 289 à 304.

de quelques autres déterminations se rattachant à celles-là. Si l'argent employé par Stas n'avait pas été pur, son poids atomique aurait été seulement Ag = 107.929 au lieu de 107.938 (nombre donné par Ostwald) ou même Ag = 107.911, suivant la quantité d'oxygène occlus. La différence maxima s'élève à 0.027. Il en est de même pour tous les nombres donnés par Stas, et, en effet, Mallet (1) et Clarke (2) ont appliqué la « correction de Dumas » aux nombres obtenus par Stas. Mais Sebelien (3) a certainement raison de remarquer : « Corriger les nombres de Stas, ce serait gâter son œuvre classique sans aucune garantie de s'être plus rapproché de la vérité. »

Mallet a préparé son argent pur d'après une méthode différant légèrement de celle de Stas, et, en le chauffant dans le vide Sprengel, il a obtenu, pour 1000 grammes d'argent, 34.63 à 30.12 centimètres cubes d'un gaz. L'argent était placé sur une couche de chaux, et Mallet semble ne pas avoir analysé le gaz, l'ayant pris pour de l'oxygène. Le seul chimiste qui ait étudié sous ce rapport l'argent préparé par la méthode de Stas, c'est J.-D. van der Plaats (4).

Il fait l'historique complet de cette question, et trouve que l'argent pur ne change pas de poids étant chauffé dans un courant d'air, d'hydrogène et d'oxyde de carbone. En chauffant le métal dans le vide Sprengel, il n'y a pas eu de changement de poids, mais 10 grammes de métal ont dégagé 2 centimètres cubes d'un gaz que l'auteur considère comme de l'air, 0.5 centimètres cubes en ayant été absorbés par du phosphore. Il est à regretter que van der Plaats n'ait employé dans son excellente recherche que 10 grammes d'argent, car, calculée pour 1000 grammes, la quantité mentionnée plus haut devient 200 centimètres cubes et dépasse par conséquent le maximum obtenu par Dumas.

Pour mettre en lumière cette intéressante question, j'ai soumis à l'essai les barres d'argent préparées suivant la seconde méthode de Stas. J'ai fait construire une pompe à air Sprengel, munie d'un système de siphons destinés à empêcher le mercure d'entraîner de l'air.

Dans les expériences préliminaires, 3 centimètres cubes environ d'un gaz — air — ont été obtenus pour chaque 100 grammes d'argent ; mais j'ai trouvé plus tard que ce gaz était dû à des condensations de surface et à l'humidité.

Il était donc nécessaire d'intercaler entre la pompe et le tube contenant l'argent, un tube en U rempli de pierre ponce humectée d'acide sulfurique. Je n'ai pas employé le pentoxide de phosphore, ayant trouvé qu'il contenait une certaine quantité de trioxyde qui pouvait contaminer l'argent.

Expérience 32. — J'ai conduit cette expérience avec le plus grand soin. 153 gr. 2133 d'argent en barres ont été chauffés à une température voisine du point de fusion de l'argent et, après refroidissement, ils ont été placés dans un tube à combustion en verre de Bohême extrêmement dur, spécialement préparé à la célèbre fabrique de J. Kavalier (Sazava, Bohême). Le diamètre interne de ce tube était de 19 millimètres, les parois avaient 2 millimètres d'épaisseur et le bout qui n'était pas joint à la pompe à air, était étiré en forme de cône. En premier lieu, l'argent placé dans le tube a été chauffé à 150° dans un courant d'air, soigneusement purifié et desséché, et, après refroidissement, le bout conique du tube a été scellé. Le vide a été fait dans le tube, et le lendemain l'opération a été répétée.

L'air dans le tube contenant l'argent ayant été autant raréfié que possible, le tube a été chauffé à 450°, la pompe étant en marche tout le temps, et le gaz a été collecté dans un microeudiomètre soigneusement gradué, dont chaque division de 1 millimètre correspondait à 0 cent. cubes 076, en sorte que le volume du gaz pouvait,

---

(1) *Phil. Trans.*, 1880, p. 1003 ; *Chemical News*, 45 et 46.
(2) *Recalculation of the Atomic Weigts*, p. 262.
(3) *Beiträge zur Geschichte der Atomgewichte*, p. 90.
(4) *Mandblad voor Natuurwetenschappen*, 1886, n° 2, p. 25-32.

au moyen d'un télescope, être lu sur l'eudiomètre dans la limite d'environ ± 0 cent. cubes 004.

Le volume du gaz collecté occupait 0 cent. cubes 219 à 0° et 760 millimètres (1). Le microeudiomètre a été remplacé par un autre, et la température a été portée au rouge le plus fort qui ait pu être appliqué sans que le tube ne s'altérât, en faisant jouer la pompe pendant six heures (c'est la durée de l'expérience de Dumas, mais elle était beaucoup plus longue qu'il ne fallait). Le volume du gaz dégagé entre 450° et la chaleur du rouge a été trouvé = 0 cent. cube 844.

J'ai pu analyser avec beaucoup de précision cette petite quantité de gaz d'après la méthode de Bunsen, en employant les microeudiomètres mentionnés plus haut. J'ai trouvé que ce gaz était composé de 0 cent. cubes 586 d'oxygène et de 0 cent. cube 298 d'azote. Ce dernier nombre correspondait à 0 cent. cube 312 d'air, en sorte que la quantité d'oxygène dégagé par l'argent au rouge, s'élevait à 0 cent. cube 532.

Expérience 33. — Pour faire la correction des très petits volumes du gaz en question, j'ai dû étudier la manière dont se comportait à l'échauffement *mon* « vide Sprengel ». J'ai donc fait une expérience identique à la précédente, en employant un tube *vide*, toutes les autres conditions restant les mêmes. J'ai collecté 0 cent. cube 249 de gaz.

Expérience 34. — J'ai chauffé de l'argent d'abord à 150°, comme dans l'expérience 32, et puis au rouge. Le volume du gaz dégagé était de 0 cent. cube 215 (air). L'expérience 34 a donné 0.215, l'expérience 33 a donné 0.219, et l'expérience 32 a donné 0.219 à 450°. Ces trois nombres sont identiques, en sorte qu'il faut défalquer 0.219 du résultat obtenu dans l'expérience 32.

Il se trouve donc que 153 gr. 2133 d'argent pur chauffés au rouge dans le vide Sprengel dégagent 0 cent. cube 312 d'air, probablement condensé, et 0 cent. cube 524 d'oxygène. Son poids est de 0 gr. 0007609 = 0.0004996 pour 100.

La composition de l'argent en question est par conséquent celle-ci :

Argent	99.9995
Oxygène	0.0005
	100.0000

Suivant Stas, le titre du même argent est de 99.997, celui de l'argent distillé étant 100.000. Le titre de l'argent le moins pur de Stas est de 99.994. Dans ces deux cas, les différences entre les échantillons d'argent le plus pur sont de 6 à 12 plus grandes que celle due à « l'occlusion » de l'oxygène. Cette dernière impureté ne peut être déterminée ni par titrage, ni par la différence de poids après échauffement, attendu que de petites quantités d'argent se volatilisent et se condensent dans les parties froides du tube. De plus, une certaine quantité de vapeur de mercure peut se condenser dans l'argent refroidissant, de telle sorte que, avant d'être employé à des déterminations de poids atomiques, il doit être refondu dans un creuset de chaux et jeté dans de l'eau.

Mais, comme les très légères impuretés de l'argent non distillé de Stas, s'élevant de 0.003 à 0.006 pour 100, n'ont pas été prises en considération dans ses recherches fondamentales, Stas ayant déclaré l'argent préparé suivant ses méthodes « absolument pur », il est évident que les recherches classiques de Stas, qui resteront à jamais des modèles d'investigation exacte, *n'ont pas besoin de la correction proposée par Dumas, due à l'occlusion d'oxygène dans l'argent, la quantité de ce gaz étant pratiquement nulle.*

Je suis convaincu que l'argent distillé ne dégage *point d'oxygène* étant chauffé dans le vide, la très petite quantité constatée dans mes expériences étant due à une impureté quelconque non appréciable, contenue dans mon argent.

---

(1) Tous les volumes donnés plus bas sont ramenés à la température et à la pression normale.

DOSAGES DU BROME DANS LE TÉTRABROMURE DE TELLURIUM.

Le tétrabromure obtenu par sublimation dans le vide a été pesé, comme il a été dit plus haut, très exactement, et dissous, dans le même ballon, dans deux à quatre fois son poids d'une solution d'une partie d'acide tartrique dans une partie d'eau. On a calculé ensuite, d'après l'expérience 31, la quantité d'argent nécessaire pour précipiter complètement le brome, on l'a exactement pesée et on l'a dissoute dans cinq fois environ son poids d'acide azotique de 1.24 de densité, dans des flacons de Gay-Lussac pour l'essai d'argent, de 200 à 500 centimètres cubes de capacité, mais de diamètres égaux. Les flacons pouvaient être fermés par des bouchons de verre soigneusement polis à l'émeri et munis dans leur partie inférieure d'un cône pointu. En agitant les flacons, ces cônes déterminaient la division plus rapide des flocons de bromure d'argent. Il faut agiter pendant plusieurs heures, non seulement pour rendre clair le liquide, ce qui a lieu en quelques minutes, mais encore parce que le bromure d'argent ne perd ses impuretés, surtout le tellurium, que lorsque le précipité floconneux s'est entièrement transformé dans la modification pulvérulente.

Après clarification, le *très petit* excès de bromure d'argent en présence dans le liquide, a été déterminé par des solutions normales-décimes. La solution d'argent employée à cet effet a été préparée en dissolvant 1 gr. 10340 de bromure de potassium pur dans de l'eau et ajoutant encore de l'eau de façon à avoir 1 litre. Le bromure a été préparé avec le produit médicinal le plus pur en évaporant à siccité sa solution avec du brome *pur*, dissolvant fractionnellement dans l'eau et recristallisant. Avant d'être pesé, le bromure de potassium a été chauffé au rouge dans un creuset de platine double.

Le titrage a été fait au moyen de pipettes étroites soigneusement graduées, munies au sommet d'un tube de caoutchouc. Le bout inférieur des pipettes restait ouvert. En faisant entrer de l'air dans le tube de caoutchouc, on pouvait laisser écouler le liquide par gouttes, sans le mettre en contact avec des bouchons graissés. L'opération a été effectuée dans une chambre complètement obscure, et le liquide à examiner a été éclairé par des rayons de lumière *jaune. La lumière doit contenir des rayons chimiquement actifs*, autrement les légers troubles sont invisibles.

La lumière rouge, et en général toute lumière de moins d'A = 550, ne donne pas les résultats voulus. Si l'on ajoute de grandes quantités de solutions titrées, il se produit une légère décomposition du bromure d'argent, si bien que la limite de la complète précipitation change de telle façon que le liquide fournit de nouveau, au bout de quelque temps, un précipité avec la solution d'argent. Dans mes expériences, j'ai complètement évité cet inconvénient, attendu que le volume de la solution titrée à ajouter ne dépassait pas *quelques gouttes*.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

Expériences nos	Te Br grammes.	Ag grammes.	Br pour 100.	Poids atomiques.
35	2.14365	2.06844	71.483	127.60
36	1.76744	1.70531	71.478	127.63
37	1.47655	1.42477	71.484	127.59
38	1.23354	1.19019	71.479	127.63
		Moyenne.......	71.481	127.61

On voit d'après ces expériences que le nombre représentant le poids atomique du tellurium est Te = 127.61, nombre qui est de 0.75 *supérieur* au poids atomique de l'iode.

En se plaçant à un point de vue purement expérimental, le présent travail peut être considéré comme terminé. Il y a vingt ans, nul n'eût douté, après une recherche de ce

genre, que le tellurium n'appartînt aux éléments dont le poids atomique est très exactement déterminé.

Mais il en est autrement, si nous examinons cette question dans la lumière de la philosophie chimique, car, par un poids atomique Te = 127.61, le tellurium serait une exception frappante à la loi périodique des éléments, étant en fait le premier élément dont les propriétés *ne sont pas* la fonction de son poids atomique !

Cette anomalie pourrait pourtant être purement apparente, et il serait peut-être possible de l'expliquer d'une des trois façons suivantes :

(*a*) *Le poids atomique du tellurium est mal déterminé.* — Cette supposition est inadmissible, les déterminations volumétriques (exp. 35 à 38) concordant tellement avec les déterminations gravimétriques qu'il est impossible de supposer qu'une erreur de *quatre unités* (127.6 — 123.6 = 4.0) ait pu se produire ; d'autant plus que cette erreur est 200 fois aussi grande que la plus grande déviation de la moyenne = ± 0.02.

(*b*) *Le bromure contient de l'oxybromure.* — Cette supposition est également improbable, le métal et le bromure ayant été préparés par sublimation. L'absence d'oxygène dans le bromure a été démontrée par l'analyse complète :

Expérience 39. — 4 gr. 4392 de tétrabromure de tellurium ont été dissous dans de l'acide chlorhydrique et précipités par de l'acide sulfureux. Le tellurium a été collecté par filtration renversée. De cette façon, on a obtenu 1 gr. 2764 = 28.75 pour 100 de tellurium. Le résultat est un peu haut par suite de la présence inévitable de bibromure de tellurium.

Expérience 40. — 3 gr. 6247 de tétrabromure de tellurium ont été réduits par de l'acide sulfureux, et le tellurium a été chauffé à 200° dans un courant d'hydrogène. Il s'est dégagé de l'acide bromhydrique. 1 gr. 0350 de tellurium ont ainsi été obtenus = 28.55 pour 100.

D'après ces résultats et ceux des expériences 35 à 38, la composition du bromure de tellurium est celle-ci :

Tellurium	28.55
Brome	71.48
	100.03

Le tétrabromure ne contient pas d'oxygène, et, par conséquent, pas d'oxybromure.

(*c*) Reste la troisième explication possible : *Le tellurium n'est pas un corps homogène ;* il contient des substances étrangères qui ont un équivalent supérieur à l'équivalent en brome du tellurium (cet équivalent est de 127.6 : 4 = 31.9, mais il doit être d'environ 31). Ces substances étrangères peuvent être en partie des éléments connus, tels que Se (équivalent de $SeBr^2$ = 39.5), Sb (éq. = 40), Bi (éq. 69.3), en partie des éléments encore inconnus, appartenant au même groupe naturel que le dwisélénium = 166 et le dwitellurium = 214 de Mendeleïeff. Quelques-unes de leurs propriétés peuvent être indiquées à l'avance d'après leur position dans le système périodique.

Avant de supposer que le tellurium forme une exception frappante à la loi périodique et que, par conséquent, cette loi perd beaucoup de son autorité, j'ai cherché à élucider la question relative à la complexité du tellurium. Car, si la loi périodique est vraie, nous pouvons en tirer par *déduction* (1) la conclusion que le tellurium contient une substance étrangère qui contribue à rendre plus haut son « poids atomique ».

(1) En appliquant la loi périodique, l'auteur a, *il y a onze ans*, démontré *par déduction* que le poids atomique du béryllium n'est pas Be''' = 13.6, comme l'avaient cru Nilsson et Petersson, mais Be'' = 9.1, malgré sa chaleur spécifique peu élevée. Il est remarquable que le mémoire de l'auteur n'ait pas été mentionné par Nilsson et Petersson dans leur ouvrage traitant du poids atomique du béryllium.

TENTATIVES DE DÉCOMPOSER LE TELLURIUM.

En cherchant à décomposer le tellurium par distillation fractionnée, Wills a obtenu des résultats négatifs.

Première méthode. — J'ai soumis du tellurium à la sublimation fractionnée dans le vide. La portion plus volatile a donné Te = 127.60 et 127.63 (voir les expériences 35 et 36). La portion moins volatile a donné Te = 127.59 et 127.63 (expériences 37 et 38).

Seconde méthode. — Une quantité considérable de tellurium brut a été dissoute et précipitée par de l'acide sulfureux. Le tellurium ainsi obtenu a été fondu en plusieurs portions avec du cyanure de potassium, et la solution a été soumise à la précipitation fractionnée en y faisant passer un courant d'air.

Les portions séparées de tellurium obtenu ont été distillées dans un courant d'hydrogène et converties en bromure de tellurium, qui a été analysé avec le plus grand soin, comme il a été dit plus haut :

Expériences nos	Fractions nos	TeBr grammes.	Ag4 grammes.	Br Pour 100.	Poids atomique.
39	I.	3.07912	2.97064	71.472	127.67
40	II.	5.47446	5.28157	71.472	127.67
41	II.	3.30927	3.19313	71.482	127.60
42	IV.	7.26981	7.01414	71.477	127.64
43	IV.	3.52077	3.39667	71.471	127.67
				Moyenne......	127.65

Le tellurium serait un corps absolument homogène que la concordance de ces résultats ne serait pas plus parfaite; la plus grande déviation de la moyenne tombe presque dans les limites d'erreurs expérimentales inévitables (1).

Expérience 44. — Pour appliquer la correction de la pesée dans le vide, le poids spécifique du tétrabromure de tellurium a été déterminé dans de la benzine anhydre pure à 15° centigrades. Les nombres ci-dessous se rapportent à l'eau à 4° centigrades dans le vide :

Densité de la benzine................................	0.88456
Poids du bromure de tellurium déplacé....................	3.40584 grammes.
Poids de la benzine déplacée.............................	0.69904 —
Densité de $TeBr^4$ $d\frac{15°}{4°}$	4.310
Perte de poids dans l'air (Prague) de 1 gramme de :	
Tétabromure de tellurium..............................	0.274
Argent..	0.112

Le poids atomique du tellurium dans le vide s'obtient en ajoutant + 0.07 aux nombres obtenus dans les pesées à l'air.

Troisième méthode. — Une solution chlorhydrique de bioxyde de tellurium pur a été soumise à la précipitation fractionnée par de l'ammoniaque; huit fractions ont ainsi été obtenues.

La *fraction* 9 a été précipitée dans la dernière portion filtrée par de l'acide sulfureux en présence d'acide chlorhydrique.

Fraction 10. — Après avoir chassé par l'ébullition l'excès d'anhydride sulfureux, j'ai

(1) Une erreur de ± 0 milligr. 1 d'argent (= deux gouttes de sa solution titrée) détermine, avec 1 gramme de substance, une différence dans le poids atomique de ± 0.05; avec 5 grammes de substance, une différence de ± 0.01.

précipité la solution par de l'hydrogène sulfuré. Il s'est formé un sulfure rouge brunâtre dont la quantité était trop petite pour l'analyse.

L'acide tellureux obtenu dans la fraction unique a été transformé en tellurium, et celui-ci, ainsi que son bromure, ont été purifiés par sublimation fractionnée.

Expériences nos	Fractions nos	$TeBr^4$ grammes.	Ag^4 grammes.	Br pour 100.	Poids atomiques.
45	1	2.35650	2.27363	71.477	127.64
46	4	1.51931	1.46564	71.465	127.71
47	9	1.43985	1.38942	71.488	127.57
				Moyenne......	127.64

Ces nombres tendent encore une fois à prouver l'identité des fractions séparées.

Dans les expériences suivantes, le tellurium a seulement été desséché et *fondu* dans un courant d'hydrogène sans être distillé. Le tétrabromure a été séparé du bibromure par sublimation fractionnée dans le vide, mais il n'a pas été transformé en vapeur, vu qu'il se *décomposait* avec formation d'une vapeur violette et d'une grande quantité de bibromure noir verdâtre. Ce tétrabromure possédait une couleur verte particulière, et sa solution dans l'acide tartrique était brun verdâtre. Cette substance diffère complètement, dans ses propriétés et sa composition, du tétrabromure de tellurium normal, ainsi que l'on voit d'après les nombres suivants :

Expériences nos	Fractions nos	$TeBr^4$ grammes.	Ag^4 grammes.	Br pour 100.	Poids atomique.
48	1	1.85162	1.77858	71.160	129.63
49	2	1.46740	1.38428	69.886	137.72
50	9	1.48180	1.42573	71.279	128.88

Ces résultats nous permettent de tirer la remarquable conclusion suivante :

Si l'on soumet du tellurium, obtenu par un procédé quelconque de fractionnement, à la distillation dans un courant d'hydrogène, et qu'on prépare, avec l'élément ainsi traité, le tétrabromure par sublimation dans le vide, on obtient toujours dans les analyses les mêmes nombres pour le poids atomique du tellurium. Ainsi, en comparant les quantités de tétrabromure aux quantités d'argent employées dans les expériences 35-38, 39-43 et 45-47, on a les nombres suivants :

$TeBr^4$ grammes.	Ag^4 grammes.	Poids atomique.
34.59027	33.37355	127.64

Expérience 46, maximum..	127.71
Expérience 47, minimum..	127.57
Différence..	0.14
La plus grande déviation de la moyenne........................	± 0.07
Erreur probable des résultats moyens (1)........................	± 0.08

Mais si l'on fond seulement le tellurium dans un courant d'un gaz indifférent et qu'on ne sublime pas le tétrabromure, on obtient des nombres plus élevés. De cette façon, nous avons obtenu, dans les expériences 48, 49 et 50, Te = 129.63, 137.72 et 128.88.

Ces différences sont trop grandes pour pouvoir être attribuées à des erreurs d'expé-

(1) Calculée d'après la formule $\pm 0.6745 \sqrt{\frac{S}{n(n-1)}}$, où S est la somme des carrés des erreurs, et n le nombre des expériences ; ici $n = 12$.

rience, la différence entre 137.72 et 127.64 étant 144 fois aussi grande que la plus grande déviation de la moyenne, et 1272 fois plus grande que l'erreur probable des résultats moyens.

Il est donc très probable qu'en distillant le tellurium dans un courant d'hydrogène et son tétrabromure dans le vide, le tellurium perd en partie un de ses constituants dont la présence dans les trois derniers cas (expér. 48, 49 et 50) contribue à augmenter son poids atomique.

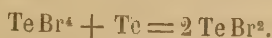
C'est là un fait très remarquable que, dans la plupart des cas, le « poids combinant » (nous ne pouvons pas dire poids atomique !) du tellurium reste constant, de telle façon que la quantité de matière qui prend part aux réactions comme « tellurium » pèse 127.6, l'oxygène pesant 16.

Le tellurium est un véritable gadolinium (1) *du groupe de l'hydrogène sulfuré.*

I. — ANALYSE DU BIBROMURE DE TELLURIUM.

J'ai employé beaucoup de temps et de travail à l'étude et aux analyses du bibromure de tellurium, mon but ayant été de déterminer le poids atomique du tellurium par autant de méthodes indépendantes que possible. Je m'attendais à ce que la quantité de brome combiné à 100 parties de tellurium dans le bibromure se trouvât, avec la quantité de brome combiné dans le tétrabromure, dans le rapport exact de 1 : 2.

Le bibromure a été préparé en fondant le tétrabromure avec un excès de tellurium réduit en poudre et en sublimant soit dans le vide, soit dans un courant d'acide carbonique :



$$TeBr^4 + Te = 2\,TeBr^2.$$

Il forme une masse cristalline vert noirâtre ou noire, ou une poudre blanche, ou, après sublimation, des aiguilles bleu d'acier. La poudre est d'un vert d'olive virant au jaune. L'aspect même du bibromure semble indiquer que cette substance est un mélange soit de plusieurs modifications allotropiques, soit de différents composés. Traité par une solution d'acide tartrique, le tétrabromure se dissout avec formation d'une solution jaune qui est quelquefois brun verdâtre, par suite de la présence d'une autre substance :



$$2\,TeBr^2 = Te + TeBr^4.$$

Le bibromure doit être réduit en une poudre fine sous la solution d'acide tartrique ; autrement, une portion du bibromure peut échapper à la décomposition.

Expérience 51. — 1 gr. 3856 de bibromure ont seulement été épuisés par de l'acide tartrique et la solution a donné 1 gr. 6730 AgBr = 51.38 pour 100 Br.

Les expériences suivantes ont été faites avec du bibromure de tellurium de différente préparation. Le brome a été dosé à l'état de bromure d'argent, qui a été collecté dans une chambre obscure par filtration renversée :

Expériences n^{os}	$TeBr^2$ grammes.	Ag Br grammes.	Br pour 100.
52	0.5526	0.7160	56.14
54	0.8322	1.0726	54.85
54	2.3741	3.0693	55.02
55	1.00872	1.29556	54.658

Après dissolution dans l'acide azotique étendu du résidu lavé insoluble dans l'eau, l'azotate d'argent y a donné un précipité peu considérable, violet grisâtre et floconneux, qui n'était ni du bromure d'argent, ni du tartrate tellurio-argentique.

---

1) *Comptes rendus*, t. 103, p. 795. — Le mélange d'oxydes d'yttrium, d'erbium et d'ytterbium, possédant apparemment un poids moléculaire constant dans différents minéraux, a été nommé par Nordenskiold oxyde de « gadolinium ». Rammelsberg (*Berl. Akad.*, t. 30, p. 549) a démontré que cette supposition est contraire aux résultats de ses analyses.

La teneur en brome du bibromure calculée pour Te = 127.64 devrait être — Br = 55.62. Tous les résultats obtenus étaient inférieurs à ce nombre; le maximum obtenu (expér. 52) se rapporte à un poids atomique Te = 130; le minimum (expér. 55), à Te = 133.

Des analyses du tétrabromure et du bibromure de tellurium, ainsi que des observations qui les concernent, on peut tirer la conclusion suivante :

Le tellurium n'est pas un corps simple.

On demandera si les nombres obtenus par la synthèse du bioxyde et du sulfate de tellurium, nombres donnant Te = 125 à 126 (expér. 1 à 19), doivent être considérés comme erronés ?

Je le nie catégoriquement. Au contraire, je considère ces expériences comme une autre preuve en faveur de la nature complexe du tellurium. Car un mélange de plusieurs éléments — probablement trois, comme on le voit d'après le résultat du fractionnement par l'ammoniaque — peuvent bien avoir pour l'oxygène une affinité différente de celle qu'ils ont pour le brome; et, en effet, la stabilité des bromures mélangés, obtenus avec différentes fractions, est très inégale.

La tâche immédiate consiste, par conséquent, à étudier la nature des corps mélangés au tellurium, dans le but de préparer du tellurium pur et réel *qu'il reste encore à découvrir* (1).

Je serais très obligé à mes confrères de vouloir bien me laisser pendant quelque temps ce champ de travail, attendu que ce n'est qu'à présent, après six années de travail, que j'ai commencé à surmonter quelques difficultés inhérentes à cette recherche, et je m'attends encore à en rencontrer de plus sérieuses à l'avenir. Rien n'est tant préjudiciable à la vraie science que la publication de résultats incomplets et non vérifiés, et j'espère ne pas être forcé par les circonstances d'adopter cette ligne de conduite.

Quelques-uns des résultats qui n'entrent pas dans ce mémoire ont été communiqués à la Société chimique britannique dans sa séance du 6 juillet 1889 (2). A. B.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE SÉLÉNIQUE ANHYDRE

Par Cameron et Macallan.

(*Chemical News*, 10 mai 1889.)

L'acide sélénique anhydre est un solide blanc cristallin, fusible à 58° en un liquide incolore et d'aspect huileux. Lorsqu'il est entièrement fondu il reste à l'état de surfusion et demande ordinairement à être refroidi à 5° environ et à être secoué sans cesse pour se solidifier. La température se relève alors et rapidement à 58°, puis elle reste stationnaire jusqu'à solidification complète de l'acide. On peut même, au reste, refroidir l'acide au-dessous de 5° sans le congeler et il peut rester dans un flacon fermé pendant des mois, même en saison froide, à l'état liquide. Il se solidifie instantanément à toute température au-dessous de 58°, si l'on y introduit un cristal d'acide solide et il

---

(1) La façon dont se comportent avec l'hydrogène sulfuré les solutions acides de tellurium est une autre preuve en faveur de la nature complexe de ce corps. Les premières gouttes d'hydrogène sulfuré aqueux produisent dans la solution une coloration brun rougeâtre avec une fluorescence particulière, due probablement à la formation d'un sulfure colloïdal. Par l'addition d'une nouvelle portion d'hydrogène sulfuré aqueux, il se forme un précipité brun rougeâtre, la solution restant de même couleur. Mais aussitôt qu'il y a excès de réactif, le volume du sulfure (?) diminue : il devient noir et est maintenant composé d'un mélange de tellurium et de soufre. Après extraction du soufre par du sulfure de carbone, le précipité en contient encore quelques centièmes, probablement à l'état de sulfure.

(2) Voir *Moniteur scientifique*, août 1889, livraison 572, p. 899, note.

se congèle parfois aux températures ordinaires lorsqu'on l'agite avec un morceau de verre tranchant ou avec la pointe d'une pipette. Alors il présente la propriété de surfusion à un degré remarquable et avec beaucoup plus d'ampleur que l'acide sulfurique anhydre, qui, d'après Marignac, possède éminemment la propriété de la surfusion (*Annales de Chimie et de Physique*, 1853, p. 39 et 184); son point de fusion 58°, est plus élevé que celui de l'acide sulfurique anhydre, 10°5, mais il l'est moins que celui de l'acide tellurique, qui peut être chauffé presque au rouge sans fondre.

L'acide sélénique anhydre cristallise en longs prismes hexagonaux entrelacés. Dans un état d'impureté dû à la présence du dioxyde de sélénium et autres substances, son point de fusion est abaissé plus ou moins et, en de telles circonstances, il se dépose quelquefois lentement et spontanément sous la forme de doubles pyramides dont la plupart s'entrecroisent par paires.

Malgré les nombreux écrits relatifs au point de congélation de l'acide sulfurique on trouve peu de renseignements publiés au sujet de sa forme cristalline. Il est dit cependant à cet égard dans la *Chimie de Graham*, vol. 1er, que l'acide le plus concentré fournit souvent en se congelant des prismes hexagonaux réguliers de forme tabulaire. Chaptal décrit les cristaux comme des prismes à six faces terminés par des pyramides également à six faces. Tous deux s'accordent à les placer dans le système hexagonal.

Dans le but de savoir si l'apparence des cristaux concorde avec les descriptions dont nous parlons, on a fait bouillir de l'acide sulfurique pendant quelque temps pour le concentrer et on le fit refroidir ensuite jusqu'à sa congélation. On a obtenu des cristaux à six faces longs, terminés par des pyramides comme les indique Chaptal, mais on n'a pas observé de prismes sous forme tubulaire.

Il est intéressant de trouver ainsi l'acide sulfurique et l'acide sélénique cristallisant tous deux en prismes du système hexagonal, mais il demeure douteux de pouvoir dire s'ils sont ou ne sont pas strictement isomorphes.

L'acide sélénique à l'état anhydre possède une affinité puissante pour l'eau et il l'absorbe rapidement de l'atmosphère. Leur combinaison est accompagnée d'une contraction et d'un grand développement de chaleur, moindre pourtant que dans le cas de l'acide sulfurique et de l'eau.

Comme ce dernier acide il désorganise et noircit la plupart des subtances organiques telles que le liège, le caoutchouc, etc. Des autres, il extrait les éléments de l'eau; ainsi l'alcool chauffé avec l'acide sélénique fournit de l'éthylène et la glycérine produit de l'acroléine.

Sur la cellulose, il offre une action semblable à celle de l'acide sulfurique concentré, le papier est changé par lui en une substance dure et de l'apparence du parchemin. Par ce motif, on ne saurait le faire passer au travers du papier à filtrer, excepté en le tenant froid et très étendu.

L'iode se dissout dans l'acide en surfusion lorsqu'on fait chauffer et donne un coloration brune au liquide.

Il agit vivement sur le pentachlorure de phosphore à froid, réaction dont nous faisons en ce moment l'étude. L'oxychlorure de phosphore agit aussi fortement sur lui si l'on fait chauffer légèrement le mélange; la réaction est accompagnée d'un abondant dégagement de gaz et de la réduction apparente en composés moins oxygénés.

Le dioxyde de sélénium se dissout dans l'acide sélénique lorsqu'on le chauffe, mais la plus grande partie se dépose en cristaux pour le refroidissement. Il n'y a pas de preuve de la formation d'un acide analogue à l'acide hyposulfurique $H^2S^2O^6$; en cette circonstance, des cristaux de l'acide se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré ainsi que dans l'acide de Nordhausen.

La pesanteur spécifique de l'acide surfondu, prise au moyen d'un tube de Sprengel à 15° a été trouvée de 2.6083. La pesanteur spécifique de l'acide solide a été prise dans la benzine pure et de densité 0,8851 où il est insoluble et ne produit aucune action à froid, comme on pouvait s'y attendre, il noircit immédiatement le benzène commercial. Sa pesanteur spécifique, prise de cette manière, a été trouvée 2.9508 à 15°. Il ressemble

ainsi à l'acide sulfurique anhydre plus dense à l'état solide qu'à l'état liquide. La pesanteur spécifique de l'acide liquide est beaucoup plus grande que celle de l'acide sulfurique anhydre 1.8384; et d'un autre côté la pesanteur spécifique de l'acide solide est moindre que celle de l'acide tellurique anhydre évaluée par W. Clark de 3.425 à 18°8 (1).

Acide sélénique monohydraté, sa préparation et ses propriétés.

On a fait chauffer un peu d'acide sélénique après l'avoir concentré au bain-marie en le tenant pendant quelque temps dans le vide à 100°, puis on a mesuré sa force. 0 gr. 1858 ont neutralisé 20 cent. cube de solution semi-normale de soude équivalente à 92.08 pour 100 d'acide sélénique. L'acide ainsi préparé a été dilué dans une quantité d'eau suffisante pour réduire sa force à 88.96 pour 100 correspondant à un acide monohydraté $H^2SeO^4H^2O$. On le versa alors dans un tube large et l'on abaissa graduellement sa température en prenant les mêmes précautions de le secouer et de laisser pénétrer l'air, adoptées précédemment pour congeler l'acide anhydre. Sa viscosité devint de plus en plus grande avec l'abaissement de la température jusqu'à — 32° degrés où il se prit en une masse de cristaux. On fit fondre et recristalliser cette masse à plusieurs reprises, puis on examina le produit.

Plusieurs des cristaux obtenus étaient de longues aiguilles, mais la plupart d'entre eux étaient larges et courts, avec l'apparence de ceux auxquels le terme de « glacial » peut être convenablement appliqué; mais différaient, par leur apparence, sous le microscope, de ceux de l'acide sulfurique glacial.

Le point de fusion a été trouvé à 25°. De même que l'acide sulfurique glacial et aussi l'acide sulfurique anhydre ou l'acide sélénique anhydre, lorsqu'il est fondu il présente la propriété de la surfusion et avec une ampleur encore égale à celle de l'acide dont on a parlé le dernier, car il peut être refroidi à plus de 50° au-dessous de son point de fusion et il faut l'agiter longtemps pour obtenir sa congélation. Lorsqu'elle a eu lieu il reste parfaitement solide aux températures ordinaires; mais si le flacon où il se trouve est porté dans une salle chaude ou manié longtemps, il entre de nouveau en fusion.

De même que l'acide anhydre il se congèle tout à coup à toute température au-dessous de sont point de fusion lorsqu'on y introduit un cristal de même nature. Il ressemble encore à l'acide anhydre en raison de son point de fusion placé au-dessus de celui de l'acide sulfurique de même force. Celui de l'acide sulfurique glacial est donné par Pierre et Puchot à 7°5, par Jacquelain à 8° et par Marignac à 8°5. Il ressemble à ce dernier acide par un point de fusion inférieur à celui de l'acide anhydre; mais tandis que la différence est d'environ 2.5 dans le cas de l'acide sulfurique les points de fusion des deux acides séléniques diffèrent de 33°.

Voici la comparaison des points de fusion :

	Anhydre.	Monohydraté.
Acide sulfurique	10.5	8
Acide sélénique	58°	25

Il est bon de faire observer ici l'erreur de plusieurs traités de chimie donnant 0° comme point de fusion de l'acide sulfurique anhydre. Marignac, l'auteur des plus récentes investigations sur ce sujet, assigne la température 10°5 comme vrai point de fusion.

L'acide sélénique monohydraté surfondu possède une pesanteur spécifique de 2.3557 à 15°. Celle de l'acide solide a été prise dans le benzène pur sur lequel il est sans action aux températures ordinaires; même après un contact de toute une nuit, il y est insoluble. Une partie du liquide acide a été versée dans le flacon à pesanteur

(1) *Journal Silliman's american*, t. 14, p. 281; t. 16, p. 401.

spécifique, on y a fait tomber un cristal et l'acide étant devenu solide et refroidis on l'a pesé, puis on a rempli le flacon avec du benzène. La pesanteur spécifique a été trouvée 2.6273 à + 15°. Il ressemble ainsi à l'acide anhydre comme plus dense à l'état solide qu'à l'état liquide; lorsqu'il est en fusion, les cristaux tombent rapidement dans la partie liquide.

Cet acide commence à bouillir à 205°, la vapeur acide produite la première est très faible, mais sa force augmente avec l'élévation de la température. On observe la même manière de se comporter dans un acide plus étendu; celui-ci donne d'abord uniquement de l'eau jusqu'à ce que le point d'ébullition atteigne 205°-210° température où sa force est celle de l'acide monohydraté $H^2SeO^4H^2O$.

La faible préparation d'un acide de cette force, à l'état cristallin, fournit un moyen de séparer les impuretés de l'acide sélénique. Tout ce dont on ne peut jamais se dispenser, c'est de faire bouillir un acide étendu jusqu'à monter à la température 205°, de laisser refroidir et d'y faire tomber un cristal d'acide préalablement congelé. Les cristaux formés peuvent être fondus et recristallisés.

Ici nous devons attirer l'attention sur les indications discordantes données par les divers auteurs au sujet de la forme cristalline de l'acide sulfurique glacial. Le *Dictionnaire de Watts*, volume V, et la *Chimie inorganique*, de Richter, affirment sa cristallisation en prismes à 6 faces. Mais dans plusieurs ouvrages chimiques, les cristaux sont représentés comme prismes rhombiques; Pelouze et Fremy parlent des cristaux formés par l'acide en prismes grands, transparents et rhomboïdaux. Ainsi la forme est attribuée à trois systèmes différents. La première description est probablement copiée par méprise sur celle de l'acide anhydre. Les auteurs des travaux les plus récents sur le sujet sont Jacquelain (1) et J. Pierre et Puchot (2). Les derniers disent : la forme cristalline leur paraît être le prisme rhomboïdal oblique et ils ont obtenu des cristaux, quelques-uns très gros, d'autres minces et très longs. Jacquelain les décrit en prismes obliques très inclinés et très volumineux et il affirme les avoir obtenus, par une cristallisation assez lente, distinctement obliques et assez courts; par une cristallisation rapide, en très longs prismes obliques.

Existence d'hydrates plus élevés.

On a fait concentrer une partie d'acide sélénique étendu, au bain-marie, puis on a mesuré sa force.

0 gr. 8603 ont neutralisé 19.48 centimètres cubes de solution de soude demi-normale équivalant à 81.92 pour 100 d'acide sélénique. L'acide ainsi préparé a été dilué dans une quantité d'eau suffisante pour réduire sa force à 80.11 pour 100, correspondant à un acide déshydraté $H^2SeO^4\ 2\ H^2O$; puis on a fait baisser graduellement sa température. Lorsque l'on a atteint — 51° pendant quelque temps, il devient visqueux comme un sirop épais, mais ne présente pas de congélation.

Ce dernier acide fut alors étendu à la richesse de 57.32 pour 100 d'acide sélénique correspondante à un hydrate de la composition $H^2SeO^4\ 6\ H^2O$. L'acide ainsi préparé ne se congela point à — 49° et resta parfaitement liquide à cette température.

Bien qu'on n'ait obtenu aucune preuve de l'existence d'hydrates supérieurs à l'acide monohydraté dans les expériences dont il vient d'être rendu compte, il est naturel de croire à l'existence possible de l'acide déshydraté et peut être d'autres hydrates. Les acides sulfurique et tellurique ont été obtenus tous deux en dihydrates.

On observe un dégagement considérable de chaleur dans le mélange d'acide sélénique monohydraté avec l'eau suffisante pour réduire sa force à celle de l'acide

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 1850, t. 30, p. 343.
(2) *Id.* 1874, t. 2, p. 164.

déshydraté. Si ce dernier est plus grandement étendu, il se produit en plus un léger dégagement de chaleur, probablement en raison de la très grande infériorité du point de congélation de l'acide sélénique monohydraté relativement à celui de l'acide anhydre, le point de congélation de l'acide déshydraté est encore beaucoup plus bas.

Dans le but de venir à une connaissance approximative de la quantité d'eau absorbée par l'acide sélénique anhydre, on a placé dans un verre de montre, à l'abri de la poussière, une partie pesée d'acide, 0 gr. 9776 et on l'a tenue au contact de l'air. Après 24 heures, l'acide avait absorbé assez d'eau pour peser 2.0284, montrant ainsi l'absorption de huit à neuf molécules d'eau par une molécule d'acide anhydre (1).

Une autre partie du poids de 0 gr. 4416, fut tenue dans l'air jusqu'à cessation de toute absorption; l'acide présentait alors le poids 1.8152 correspondant à une absorption de plus de 25 molécules d'eau par une molécule d'acide anhydre (2).

Parvenu à ce point, l'acide commençait à dégager un peu de l'eau précédemment absorbée; mais la saison est devenue plus chaude justement à cette époque et probablement la proportion ci-dessus indiquée ne représente pas l'absorption totale dont l'acide est capable. Néanmoins, observons son infériorité relativement à l'acide sulfurique absorbant suivant les conditions de 80 à 100 molécules d'eau.

Des conditions qui influent sur les points de congélation de l'acide sélénique et de l'acide sulfurique.

On a reconnu depuis longtemps la nécessité, pour déterminer exactement avec précision le point de fusion d'un composé chimique, de l'obtenir à l'état de pureté par la cristallisation ou par d'autres moyens. Cette nécessité de grandes précautions est bien démontrée dans le cas des oxydes et des acides du soufre et du sélénium.

Un exemple pris dans la première classe de ces composés est fourni par l'anhydride sulfurique.

Jusqu'à une date comparativement récente, une grande diversité d'opinions s'est maintenue au sujet du point de fusion de cette substance jusqu'à ce que Weber eût montré que dans les études faites avant lui, l'acide avait ordinairement conservé une petite quantité d'eau, suffisante pour agir et altérer son point de fusion, sa forme cristalline et ses autres propriétés.

L'acide sulfurique fournit un autre exemple d'un effet du même genre : son point de fusion à l'état anhydre est 10°5, tandis que celui de l'acide monohydraté est 8°, et même l'acide commercial a été généralement trouvé capable de rester liquide au-dessous d'une température de — 30° ou — 40°, et il est regardé comme certain dans plusieurs usines chimiques, de pouvoir abaisser le point de congélation à — 80° par l'addition d'une petite quantité d'eau dans l'acide commercial; mais on ne dit pas si cela se produit dans des vases ouverts ou fermés.

Un exemple encore plus frappant de l'influence du défaut de pureté sur le point de fusion est donné par l'acide sélénique. Dans son état anhydre il fond à 58°; mais un acide un peu étendu a été, comme nous l'avons vu, congelé seulement après l'abaissement de la température à — 51°5, c'est-à-dire par une diminution de 109°5, et probablement une dilution plus grande aurait pu conduire à un abaissement plus grand du point de congélation. Cet abaissement doit être attribué uniquement quoique partiellement à la surfusion, puisque l'acide anhydre surfondu se congèle à peu près à 5°. Le monohydrate existant dans l'acide étendu exerce par conséquent son influence en abaissant le point de congélation de l'acide anhydre et aussi son point de fusion.

Une action analogue se présente probablement dans le cas de plusieurs sels métalliques, dont l'action paraît nulle les uns sur les autres et dont le point de fusion est

(1) C'est seulement un peu plus de sept molécules et demie. (*Note de la Rédaction.*)
(2) Ce n'est pas plus de 22.36 molécules. (*Note de la Rédaction.*)

pourtant abaissé lorsqu'on les chauffe ensemble, au-dessous de celui qu'ils offrent séparément.

L'étude attentive des faits qui précèdent conduit à la conclusion suivante :

L'acide sélénique étendu au delà du degré 88.96 *pour* 100 *contient l'acide anhydre et en même temps le monohydrate, tous deux à l'état de surfusion et exerçant l'un sur l'autre une action dissolvante.*

Dans le cas de l'acide sulfurique, une action semblable est évidemment produite.

On a déjà parlé des effets de l'agitation et du changement de la pression sur les points de congélation des acides. Inutile d'y revenir.

Méthode employée pour congeler l'acide sélénique.

On a logé du dioxyde de soufre liquéfié dans un grand verre épais de la contenance d'un demi-litre environ, contenu dans une cuvette à gaz cylindrique plus large et plus profonde, destinée à retenir la petite quantité de dioxyde éclaboussée du vase intérieur, le tout enfoncé profondément dans une masse d'ouate de coton volumineuse, contenue dans une boîte de bois. On faisait arriver un courant d'air rapide au travers du dioxyde de soufre : l'air était séché d'abord au moyen de l'acide sulfurique et refroidi ensuite par le passage au travers d'un serpentin de plomb entouré d'un mélange de sel et de glace pesés, ou moins effectivement d'un mélange de sulfate de soude et d'acide hydrochlorique. On peut ainsi maintenir un degré voulu de froid entre certaines limites par un réglage facile de la rapidité du courant. Lorsque l'air sortant était à 0°, on trouvait un demi-kilogramme à peu près de dioxyde de soufre suffisant pour un service de plus de 2 heures, l'évaporation se produisant avec lenteur à la basse température atteinte, cette température mesurée avec un thermomètre à alcool tombant au-dessous de — 50°. Dans la saison chaude, on pouvait obtenir une température presque aussi basse, mais la consommation du dioxyde de soufre était beaucoup plus rapide. Aucune disposition de mélange réfrigérant n'a produit, même à peu près, des abaissements de température aussi grands que ceux obtenus de la manière ci-dessus décrite. Sans aucun doute lorsqu'on peut se procurer facilement de la neige sèche, si la saison est très froide, de manière à permettre le refroidissement très grand de l'appareil et des matériaux, avant leur mélange on peut obtenir de très basses températures au moyen des mélanges réfrigérants ordinaires ; mais ces conditions ne se rencontrent pas souvent dans nos climats. D'un autre côté, le dioxyde de soufre est à bon marché, on se le procure aisément et il est d'un emploi commode par la manière indiquée.

Pesanteur spécifique des acides séléniques à hauts degrés.

Les pesanteurs spécifiques de l'acide sélénique de grande richesse prises à l'état liquide à + 15° sont données dans le tableau suivant :

L'acide le plus concentré, à 99.73 pour 100 de richesse (1), a été cité lorque nous avons décrit la préparation de l'acide anhydre ; sa pesanteur spécifique 2.6083, a été prise pour l'état de surfusion. On a préparé les acides voisins, au-dessous de 94.74 pour 100 en étendant cet acide 99.73 avec de l'eau. L'acide à la richesse 93.70 a été obtenu en faisant chauffer l'acide étendu à 100° dans le vide, et il a fourni les richesses suivantes jusqu'à 82.52 pour 100 au moyen de dilutions progressives ; celui de 81.73 pour 100 a été préparé par concentration au bain-marie et le résidu convenablement dilué. Ni l'acide chauffé dans le vide, ni celui dont la concentration a été faite au bain-marie ne contenaient trace d'acide sélénieux.

---

(1) 99.73 pour 100 d'acide sélénique, séléniate acide de sodium, équivalent à 0.07 pour 100 de séléniate de sodium neutre et 0.20 pour 100 d'eau (Se = 78.87).

TABLEAU I.

Pourcentage d'acide sélénique anhydre.	Pesanteur spécifique.	Pourcentage d'acide sélénique anhydre.	Pesanteur spécifique.
99.73	2.6083	88.55	2.3402
99.08	2.5993	87.34	2.3158
98.68	2.5901	86.60	2.2946
98.16	2.5790	85.67	2.2712
97.37	2.5676	84.59	2.2463
96.97	2.5595	83.82	2.2196
96.16	2.5424	82.52	2.1878
94.74	2.5105	81.73	2.1694
93.70	2.4852	80.86	2.1438
92.83	2.4534	79.99	2.1213
91.59	2.4218	79.06	2.0940
90.06	2.3863	73.43	1.9659
89.20	2.3642		

TABLEAU II.

Pourcentage d'acide sélénique anhydre.	Pesanteur spécifique.	Pourcentage d'acide sélénique anhydre.	Pesanteur spécifique.
99.73	2.6083	»	»
99.50	2.6051	»	»
99	2.5975	89	2.3568
98.5	2.5863	88	2.3291
98	2.5767	87	2.3061
97.5	2.5695	86	2.2795
97	2.5601	85	2.2558
96	2.5388	84	2.2258
95	2.5163	83	2.1946
94	2.4925	82	2.1757
93	2.4596	81	2.1479
92	2.4322	80	2.1216
91	2.4081	79	2.0922
90	2.3848	73.5	1.9675

Le tableau II est calculé d'après le tableau I; il donne les pesanteurs spécifiques interpolées pour des accroissements égaux de richesse. On le trouvera peut être plus convenable dans la vue des calculs et pour montrer la relation de la proportion d'accroissement de la pesanteur spécifique avec celle de la richesse.

Le rapport d'accroissement de la pesanteur spécifique n'est pas uniforme pour des accroissements égaux de richesse. Il diminue à mesure de l'augmentation de la richesse, comme dans le cas de l'acide sulfurique, mais non régulièrement. La diminution est très marquée pour les richesses les plus hautes. Lorsque l'acide sulfurique est amené à la plus grande richesse attangible par l'ébullition — 98.66 pour 100, la pesanteur spécifique devrait comme on sait, jusqu'à ce qu'on atteigne l'acide monohydraté H^2SO^4. L'acide sélénique se comporte, sous ce rapport, d'une manière dissemblable; l'accroissement de sa pesanteur spécifique, quoique non uniforme, est maintenu d'un bout à l'autre.

Berzélius (1) affirme une pesanteur spécifique de 2.6 pour l'acide sélénique dont la richesse est 95.9 centièmes. Fabian donne 2.609 comme pesanteur spécifique d'un acide à 94.9 centièmes de richesse et 2.627 pour l'acide à 97.4 pour 100.

On voit le désaccord de ces résultats et l'impossibilité de les maintenir après ceux dont nous venons de parler. Si l'on calcule les valeurs pour les richesses d'après les tables précédentes, un acide de 95.9 pour 100 sera tenu comme possédant la pesanteur spécifique 2.5366, tandis que les pesanteurs spécifiques des acides à 9.49 et 97.4 pour

(1) *Traité de chimie*, 1830.

100 seront respectivement 2.5141 et 2.5680, ou moindres de celles assignées tout à l'heure.

Bien plus, la différence entre les deux pesanteurs spécifiques données par Fabian est beaucoup moindre que celle existant entre deux acides différant de 2.5 pour 100.

L'explication la plus probable de cette discordance est que les acides qui ont donné les résultats ci-dessus contenaient assez de dioxyde de sélénium pour élever sensiblement leur pesanteur spécifique. On peut voir que l'effet de l'existence du dioxyde de sélénium dans l'acide sélénique est d'augmenter la pesanteur spécifique relativement à l'acidité. Dans les acides dont il s'agit, le dioxyde de sélénium existerait comme tel et non comme acide sélénieux étant donné la dissociation de ce dernier à une température inférieure à celle de la production des acides et la faible affinité pour l'eau dont le dioxyde résultant est doué.

Clausnizer (1) donne la pesanteur du dioxyde de sélénium à + 15°,3, comme égale à 3.9538. Nous avons de notre côté mesuré dernièrement sa pesanteur spécifique et nous sommes à même de confirmer ce résultat. Il est ainsi plus d'une fois et demie aussi dense que l'acide sélénique le plus concentré.

C. Blarez (2) a examiné le pouvoir de saturation de l'acide sélénieux. Il trouve l'acide monobasique avec la cochenille ou le méthyl orange. Avec le tournesol il est monobasique pour l'ammoniaque, la chaux, la strontiane et la baryte ; mais avec le même indicateur, la potasse et la soude le font passer au bleu violet lorsqu'on a ajouté à peu près un et demi équivalent d'acide. Nous avons obtenu ce même résultat pour la potasse et la soude avec le tournesol. Lorsqu'un équivalent d'acide est saturé, le tournesol présente un changement de couleur distinct, et, de la sorte, en l'absence d'autres acides, il pourrait être employé comme indicateur pour l'acide sélénieux. En prenant un et demi équivalent d'alcali comme limite, la molécule de dioxyde de sélénium en dissolution a un pouvoir saturant moindre que celui de l'acide sélénique dans le rapport de 2 : 1.5. Ce pouvoir sera partiellement contrebalancé par le poids moléculaire plus élevé du dernier, mais l'effet final de la substitution du dioxyde de sélénium à l'acide sélénique diminuera l'acidité.

Une méthode par laquelle on oxyderait le dioxyde de sélénium et on l'estimerait comme acide sélénique ferait voir aussi une acidité moindre par comparaison avec la pesanteur spécifique, que si l'on faisait usage d'acide pur, mais non au même degré que dans le cas de l'emploi d'un procédé volumétrique pour évaluer la richesse.

Erratum. — A la page 1039, ligne 6, remplacer tout le paragraphe par celui-ci :

« Cet acide commence à bouillir à 205° ; la vapeur acide produite est d'abord très faible, mais elle augmente de force avec l'élévation de la température. Un acide plus étendu donne d'abord de l'eau pure, jusqu'à ce que la température atteigne 205°. L'acide sulfurique étendu est connu pour se comporter de la même manière, il ne dégage pas autre chose que de l'eau jusqu'à ce que son point d'ébullition ait atteint 203°-210°, température à laquelle il a la force d'un acide monohydraté $H^2SO^4H^2O$.

Action de la chaleur sur l'acide sélénique.

Action de la chaleur dans le vide. — L'effet de la chaleur dans le vide sur l'acide sélénique étendu a été décrit précédemment ; l'acide étendu distille jusqu'à ce que l'on atteigne la température où l'acide anhydre demeure.

Le résultat d'un chauffage plus prolongé est simplement l'élévation de sa température pendant un certain temps ; l'acide à l'état anhydre ne distille pas. Mais en arrivant à près de 200°, il commence à se décomposer lentement, puis plus rapidement à des

---

(1) *Ann. de Liebig*, 1879, p. 196, 265.
(2) *Comptes rendus*, 1886, 103, 804.

températures plus hautes en acide sélénieux, oxygène et eau. Cette dernière sert à diluer une partie de l'acide restant qui alors distille brusquement. Dans le but d'étudier l'effet de la distillation destructive de l'acide anhydre dans le vide, on en fit chauffer une partie dans une cornue liée à une disposition pour condensateur jusqu'au point où une décomposition rapide peut se produire. Le résidu consista toujours en un mélange d'acide sélénique anhydre avec du dioxyde de sélénium, la proportion de ce dernier augmentant avec l'élévation de la température et la longueur du temps de chauffage. Le premier fut reconnu par l'introduction dans un cristal d'acide anhydre où le liquide fut congelé et donna en outre une coloration à froid dans l'épreuve du sélénium pour le même acide dont on trouvera plus loin la description.

Une partie dont la distillation avait été faite un peu de temps auparavant laissa un résidu dont 0 gr. 7107 neutralisèrent 18.50 centimètres cubes de solution demi-normale de soude, en prenant le tournesol pour indicateur, équivalents par suite à 94.27 pour 100 d'acide calculé en acide sélénique — résultat auquel on pouvait s'attendre en raison de l'influence du dioxyde de sélénium pour diminuer l'acidité comme on l'a fait observer plus haut. Le liquide distillé consistait en dioxyde de sélénium, mêlé d'acide sélénique. Ce dernier à l'état de dilution, car il ne pouvait être solidifié par l'addition d'un cristal d'acide anhydre et ne répondait point à l'épreuve du sélénium.

0 gr. 4703 neutralisaient 11.11 centimètres cubes de solution de soude demi-normale équivalent à 85.46 pour 100 calculés en acide sélénique.

En tenant compte de la diminution d'acidité causée par le dioxyde de sélénium on a la preuve évidente de la distillation d'un acide très concentré quoique non anhydre.

Action de la chaleur sur les pressions ordinaires.

Lorsqu'on fait bouillir de l'acide sélénique étendu, aux pressions ordinaires il se dégage de l'eau pure jusqu'à l'élévation de la température à 250°, température à laquelle correspond l'acide monohydraté; sous ce rapport il se comporte comme l'acide sulfurique étendu. Après avoir dépassé 205° la partie distillée contient d'abord simplement des traces d'acide sélénique, mais sa force augmente graduellement.

Une partie d'acide distillée entre 205° et 227° constituait un liquide dont 0 gr. 6826 neutralisaient 0.10 centimètres cubes de solution de soude équivalant à 0.53 pour 100 d'acide sélénique.

En chauffant davantage, de 227° à 260° on obtient un liquide distillé dont 0 gr. 3818 neutralisaient 0.32 centimètres cubes de solution de soude demi-normale équivalant à 3.03 pour 100 d'acide sélénique. A la dernière température l'acide commence à distiller en fumées blanches. 0 gr. 6878 du résidu laissé à 260°, neutralisaient 17.76 centimètres cubes de solution de soude demi-normale équivalant à 9341 pour 100 d'acide sélénique.

A des températures plus élevées, une partie de l'acide est décomposée, le liquide distillé est entretenu faible par l'eau mise continuellement en liberté par la décomposition, à des températures encore plus hautes, beaucoup de dioxyde de sélénium passe bientôt à la distillation.

Une partie d'acide dont l'ébullition commençait à 235° fut chauffée de manière à élever la température à 325°; 2 gr. 1542 du liquide distillé neutralisèrent 3 centimètres cubes de solution de soude équivalant à 5.04 pour 100 d'acide sélénique. Le résidu fut ensuite chauffé davantage jusqu'à produire la décomposition de la plus grande partie de l'acide et l'on fit alors l'évaluation de la force du liquide distillé. 1 gr. 6176 neutralisaient 16.5 centimètres cubes de solution de soude demi-normale équivalant à 36.90 pour 100 d'acide calculé en sélénique; mais la plus grande part de l'acidité était due à l'acide sélénieux dont une forte proportion existait dans le liquide distillé. On voit ainsi que l'acide sélénique distillé sous les pressions ordinaires est toujours fortement dilué.

Lorsqu'on chauffe fortement l'acide sélénique anhydre sous les pressions ordinaires, une partie de cet acide est décomposée en dioxyde de sélénium oxygène et eau, cette dernière servant à diluer l'acide restant. Il ne peut plus se solidifier par l'addition d'un cristal de l'acide anhydre ; après un chauffage prolongé, il devient suffisamment étendu pour passer à la distillation de la manière dont il a été parlé plus haut. Il est instructif de comparer avec cette action celle dont on observe les résultats avec l'acide sulfurique anhydre.

Marignac a trouvé (1) ce dernier donnant, lorsqu'on le chauffe, de l'anhydride sulfurique jusqu'à ce que l'acide restant soit réduit à la même force que celle produite par un acide plus étendu par une ébullition prolongée, à peu près 98.66 pour 100.

Dans le cas de l'acide sélénique, l'anhydride est évidemment incapable d'exister libre aux températures élevées, mais il se partage en dioxyde de sélénium et oxygène.

Il est digne de remarque qu'une coïncidence intéressante existe entre la température à laquelle l'acide sélénique est décomposé et celle où le dioxyde de sélénium se sublime. Ce dernier n'est pas indiqué très positivement dans aucun traité de chimie ; cependant nous avons trouvé la production d'une sublimation rapide à 280° tandis qu'à 250° la volatilisation se tient très lente. Lorsqu'on entretient l'acide sélénique pendant quelque temps à cette dernière température, on le trouve toujours contenant des traces de dioxyde de séléninm, tandis qu'à 280° la décomposition se manifeste avec rapidité. Probablement il existe, dans des limites étendues, une connexion entre ces phénomènes, et l'explication de cette coïncidence peut être celle-ci : les affinités comparativement faibles qui attachent la molécule de l'acide sélénique sont impuissantes à empêcher la décomposition lorsqu'on arrive brusquement au point où la température permet à la tendance des constituants à se désunir de recevoir l'aide de l'expansion inévitable dans le passage à l'état gazeux. Nous avons vu les deux phénomènes influencés par la température ; ils sont en outre dans une certaine mesure sous la dépendance de la pression.

L'acide sélénique anhydre commence à se dissocier dans le vide à environ 200°. Nous avons reconnu le dégagement brusque de l'eau de l'acide sélénieux, chauffé dans de semblables circonstances, et, après un chauffage prolongé du résidu, le dépôt d'un anneau blanc très net de dioxyde de sélénium dans la partie froide du bec de la cornue.

Action du soufre sur l'acide sélénique.

Lorsqu'on mêle du soufre pulvérisé avec l'acide sélénique anhydre liquide, il n'y a aucune action à froid ; mais si l'on chauffe le mélange à 63°, le soufre se dissout dans l'acide avec production d'une couleur bleu indigo excessivement intense. Il y a une action, mais très légère, dès 58°. Le corps produit en pareil cas est très instable, car il commence à se décomposer à la température même où il s'est formé en dégageant du dioxyde de soufre et avec réduction de l'acide sélénique en acide sélénieux.

Si l'on ajoute de l'eau lorsque la couleur vient de se développer, le soufre se dépose en flocons jaunes, mous. Mais après le commencement de la décomposition, l'addition de l'eau précipite en majeure partie du sélénium rouge, en raison de la réaction entre les acides sulfureux et sélénieux dont la formation vient d'avoir lieu.

Une action du même genre a été depuis longtemps reconnue entre le soufre et l'acide sulfurique.

En 1804, Buchelz (2) découvrit la dissolution du soufre dans l'acide sulfurique avec formation d'une couleur bleue et la reprécipitation du soufre par l'addition de l'eau. Cette réaction a été subséquemment étudiée par Vogel, Schweiger, Berzélius, Wach et Stein, et en 1875 (3) Weber réussit à isoler le composé bleu en lui découvrant la

(1) *Annales de chimie et de physique*, 1853, t. 39, p. 184.
(2) *Gehlen's news Journal der Chemie*, t. 3, p. 7.
(3) *Poggendorff's Annalen der Chem. et Phys.* t. 156, p. 531.

composition d'un sesquioxyde de soufre S^2O^3, corps très instable, se décomposant aux températures ordinaires avec dégagement de dioxyde de soufre.

Action du sélénium sur l'acide sélénique.

Il se produit une action même à froid entre le sélénium et l'acide sélénique anhydre. Le sélénium se dissout dans l'acide avec production d'une belle et intense couleur verte. La présence d'une petite quantité d'eau empêche la production de la couleur si l'on ne fait pas chauffer l'acide. Ce dernier est capable de dissoudre une proportion considérable de sélénium. Si le mélange est gardé dans un vase fermé, la couleur ainsi produite est longuement permanente, elle reste sans modification pendant des mois durant la saison chaude ; mais si l'on chauffe l'acide à + 35°, la couleur disparaît et l'on trouve l'acide sélénique partiellement réduit en acide sélénieux.

L'addition de l'eau après le développement de la couleur, fait précipiter un dépôt volumineux de sélénium rouge et il suffit d'une exposition de quelques minutes à l'air dans un vase ouvert pour changer, par la même cause, la couleur verte en rouge. Il est par conséquent démontré que cette couleur verte est probablement engendrée par la formation d'un nouvel oxyde de sélénium. La production par l'acide anhydre apporte une preuve à l'appui de cette manière de voir, dont nous avons déjà fait usage en examinant l'effet de la chaleur sur l'acide sélénique.

En 1827, Magnus avait reconnu la faculté du sélénium de se dissoudre dans l'acide sulfurique concentré en développant une couleur verte et de se précipiter par l'addition de l'eau. Berzélius et Fischer ont fait subséquemment une étude de cette réaction et en 1875, Weber (1) isola le composé de couleur verte et lui trouva la composition d'un sulfoxyde de sélénium $SeSO^3$. La couleur développée par le sélénium et l'acide sulfurique est un vert foncé, moins brillant que celui dont la production est causée par l'acide sélénique.

Action du tellurium sur l'acide sélénique.

Comme le sélénium, le tellurium réagit sur l'acide sélénique à froid, mais en produisant une couleur rouge pourpre. Même avec un acide non parfaitement anhydre la coloration peut être produite à froid ; le composé formé de cette manière est probablement très instable, car la couleur disparaît à une température basse, à + 19°, l'acide sélénique étant partiellement réduit en acide sélénieux.

Si l'on ajoute l'eau après le développement de la couleur, le tellurium est précipité en flocons de la couleur de la suie ; l'exposition dans l'air humide produit le même effet.

Le tellurium réagit d'une semblable manière avec l'acide sulfurique concentré en développant une couleur rouge et la reprécipitation a lieu par l'addition de l'eau. Ce fait a été observé pour la première fois par Müller von Reichenstein. En 1798, la réaction fut étudiée par Kaproth et plus tard par Magnus et Fischer. Le composé rouge a été isolé par Weber en 1882 (2), puis peu de temps après, indépendamment par Divers et Shimosé (3) et on lui reconnut la composition du sulfoxyde de tellurium $TeSO^3$.

Comparaison des sulfoxydes et des sélénoxydes.

Les composés colorés formés en premier lieu par l'action du soufre, du sélénium et du tellurium sur l'acide sulfurique ont été produits subséquemment par l'action des

(1) *Loco citato*, p. 545.
(2) *Journal für prakt. Chem.*, t. 25, p. 218.
(3) *Journal of the Chemical Society Trans.*, t. 43. p. 319.

mêmes corps sur l'anhydride sulfurique et ils ont été isolés en les produisant de la manière indiquée en dernier lieu, suivie d'une élimination de l'excès d'anhydride.

Comme on l'a dit plus haut, ils ont été reconnus sulfoxydes avec les compositions respectives $SeSO^3$ $SeSO^3$ $TeSO^3$.

En considérant la similitude des réactions qui les produisent et des décompositions où ils peuvent être rattachés, il est très probable que les corps colorés formés par l'acide sélénique sont des sélénoxydes analogues aux sulfoxydes connus avant eux, le soufre étant remplacé dans le dernier cas par le sélénium.

Une comparaison des formules des deux séries de corps, représentées dans la table suivante, conduit à diverses considérations intéressantes :

Couleur du composé.	Sulfoxydes.	Sélénoxydes.
Bleu.	SSO^3	$SSeO^3$
Vert.	$SSeO^3$	$SeSeO^3$
Rouge.	$STeO^3$	$TeSeO^3$

Le corps vert produit par l'action du sélénium sur l'acide sélénique est, suivant toute probabilité, un nouvel oxyde de sélénium Se^2O^3, analogue au sesquioxyde de soufre formé par l'action du soufre sur l'acide sulfurique.

La couleur des composés dont il s'agit paraît être presque entièrement due à l'élément ajouté dans l'anhydride ; le soufre ou le sélénium, dans la portion résiduelle de la molécule, est à peine d'un effet sensible sur la couleur.

Le corps vert $SeSO^3$ doit être métamérique avec le composé bleu $SSeO^3$, et par conséquent les atomes de soufre et de sélénium dans chacun de ces corps doivent occuper des positions similaires dans la molécule.

Existence possible de l'anhydride sélénique.

L'étude des faits dont nous venons de nous occuper conduit à cette conclusion : l'anhydride sélénique dont on n'avait pu jusqu'à présent réaliser la préparation est cependant capable d'exister à l'état de liberté. Tout comme les sulfoxydes sont des composés formés par l'addition directe du soufre, du sélénium et du tellurium respectivement dans l'anhydride sulfurique, de même les sélénoxydes doivent être considérés comme des composés d'addition des éléments cités dans l'acide sélénique anhydre.

Il est difficile de concevoir comment des corps ainsi constitués sont capables d'exister en liberté, quand l'anhydride en est incapable. D'un autre côté, il est probable qu'il se dissocie à une température comparativement basse, mais toutefois supérieure à + 75° température la plus haute où les plus stables parmi les sélénoxydes ont paru jusqu'ici pouvoir exister. On obtient toujours l'anhydride sélénieux, mais non l'anhydride sélénique dans des conditions semblables à celles où est produit l'anhydride sulfurique, conditions parmi lesquelles est comprise une température élevée.

Action de la chaleur sur les séléniates.

Nous avons étudié l'action de la chaleur sur quelques séléniates différents. Ceux dont nous avons fait choix dans ce but ont été les séléniates d'antimoine, de bismuth de platine, de plomb et d'argent, puis les séléniates ferrique et mercurique.

Dans aucun cas, nous n'avons obtenu d'anhydride sélénique, mais bien de l'anhydride sélénieux ; celui-ci s'est toujours dégagé lorsque les séléniates ci-dessus indiqués ont été chauffés fortement.

Von Gerichten (1) s'est appliqué à produire l'anhydride sélénique d'une manière

(1) *Ann. de Liebig*, 1873, p. 214.

semblable à celle dont on fait ordinairement usage pour obtenir l'anhydride sulfurique, en conduisant un mélange d'oxygène et d'anhydride sélénieux en vapeur au travers d'éponge de platine chauffée au rouge. Il affirme avoir obtenu dans une expérience un dépôt blanc partiellement formé d'anhydride sélénieux, mais contenant probablement aussi de l'anhydride sélénique, car il se dissolvait dans l'eau avec un sifflement aigu; d'ailleurs la solution aqueuse contenait de l'acide sélénique. Dans des expériences subséquentes il obtint un résultat décidément négatif, car l'anhydride sélénieux fut uniquement trouvé dans le produit.

Dans le but d'examiner si l'anhydride sélénique est produit de la manière dont nous venons de parler, nous avons fait les expériences suivantes :

On a introduit un peu d'éponge de platine dans un tube à combustion dont une extrémité reçut une certaine quantité d'anhydride sélénieux. Le platine en éponge fut porté à la température rouge, puis on fit chauffer l'anhydride sélénieux au point de le sublimer. De l'oxygène conduit préalablement au travers d'une série de tubes, contenant du chlorure de calcium et de l'acide sulfurique fut alors amené au travers de l'éponge de platine entraînant avec lui la vapeur d'anhydride sélénieux. Il se produisit un dépôt blanc en avant de l'éponge de platine et l'examen de ce dépôt l'a montré consistant uniquement en anhydride sélénieux.

On a répété cette dernière expérience en remplaçant l'anhydre sélénieux par du sélénium. La vapeur de ce corps simple, en passant au travers du platine en éponge, produisit de l'anhydride sélénieux, mais pas du tout d'anhydride sélénique.

Une dernière expérience a été semblable à la première, mais en substituant le noir de platine au platine en éponge. Comme dans la première, il se déposa uniquement de l'anhydride sélénieux.

Dans une autre expérience on mêla de l'anhydride sélénieux avec l'éponge de platine, et on plaça le mélange dans un tube disposé de manière à pouvoir être chauffé au bain d'huile. On fit alors chauffer graduellement à 250°, en faisant passer l'oxygène sur le mélange sans interruption. A cette température, il s'est produit un sublimé, ce produit et l'éponge de platine ont été tous deux traités par l'eau pour essayer ; mais on n'y a pas trouvé d'acide sélénique.

On a fait une expérience encore semblable à cette dernière, excepté l'emploi du noir de platine au lieu de l'éponge pour le mêler avec l'anhydride sélénieux ; mais, ainsi que dans le cas précédent, l'anhydride sélénieux a été le seul produit obtenu.

Comme on peut le voir d'après les expériences ci-dessus, il ne nous a pas été donné de confirmer l'observation faite par von Gerichten.

Nous avons même trouvé l'oxygène à l'état actif incapable d'oxyder l'anhydride sélénieux. L'oxygène conduit préalablement au travers d'une série de tubes à dessiccation a été ozonisé au moyen de l'ozoniseur de Houzeau et conduit ensuite lentement au travers d'un tube contenant de l'anhydride sélénieux, pendant trois heures et demie. Au bout de ce temps, le tube fut détaché, l'ozone déplacé par un courant d'air sec et les produits contenus dans le tube, mis en dissolution dans l'eau, puis essayés pour l'acide sélénique, mais on n'en put découvrir aucune trace.

Séléniates d'antimoine, bismuth et platine.

Ces trois composés ont été compris parmi ceux dont nous avions fait choix pour étudier l'action de la chaleur sur les séléniates. Nous n'avons pu parvenir à trouver des renseignements à leur sujet et par conséquent nous en donnerons ici une courte description.

Séléniate antimonieux. — Ce corps a été produit en chauffant de l'antimoine métallique jusqu'à dissolution et prolongeant le chauffage de manière à chasser l'excès d'acide. Il forme une masse cristalline blanche dont l'aspect sous le microscope est celui de petits prismes. Il n'est pas très soluble dans les acides, mais, en le faisant bouillir un peu de temps avec l'acide sélénique, il s'y dissout légèrement, mais en

apparence sans formation d'un sel acide; car les cristaux déposés après l'évaporation de la dissolution, conservent l'aspect et les dimensions du sel primitif.

Il n'est pas décomposé par l'ébullition avec l'eau, mais il n'y est pas soluble. Cependant si l'on pas éliminé complètement l'acide sélénique dans cette préparation, il s'en dissout un peu dans l'acide faible produit et il cristallise de nouveau pendant le refroidissement.

Séléniate bismutheux. — Ce corps a été préparé en faisant bouillir du carbonate de bismuth avec l'acide sélénique et prolongeant le chauffage au point de chasser l'excès de l'acide. Il cristallise en petits prismes blancs. Il est insoluble dans l'eau, n'est pas décomposé par elle en les faisant bouillir, mais il se dissout dans le cas de la présence d'acide sélénique. Il se dissout encore dans l'acide sulfurique à l'ébullition et facilement dans l'acide hydrochlorique ou dans l'acide nitrique.

La potasse et la soude le décomposent en s'unissant avec l'acide sélénique.

Séléniate de platine. — Ce sel a été préparé en chauffant le chlorure de platine avec de l'acide sélénique jusqu'à l'entière élimination de l'acide chlorhydrique et de l'excès d'acide sélénique. C'est un corps brun foncé, légèrement soluble dans l'eau bouillante et produisant une solution brun jaunâtre. Il est insoluble dans l'alcool. Il se dissout aisément dans l'acide hydrochlorique et laisse du platine métallique à la chaleur rouge.

Action de l'anhydride phosphorique sur l'acide sélénique.

Lorsqu'on fait chauffer l'acide sulfurique assez fortement avec l'anhydride phosphorique, il se dégage de l'anhydride sulfurique; d'un autre côté, l'effet du chauffage d'un mélange d'acide sélénique anhydre et d'anhydride phosphorique à une haute température est de dégager de l'anhydride sélénieux sans acide sélénique.

En vue d'apprendre s'il se produit une réaction différente entre ces deux derniers corps à une plus basse température, on a mêlé un peu d'acide sélénique anhydre avec de l'anhydride phosphorique dans un flacon hermétiquement clos et l'on a mis ce flacon dans l'étuve à eau; après avoir laissé la chaleur produire son effet pendant quelque temps, on obtint une solution claire; on retira le flacon alors et on l'abandonna au refroidissement. Il se déposa lentement des cristaux dont la forme étudiée sous le microscope était celle de cubes transparents.

On décanta le liquide acide et l'on fit l'examen des cristaux.

Par une analyse pousuivie au degré le plus avancé possible, les résultats s'accordèrent avec la pensée de regarder les cristaux ainsi obtenus comme de l'acide sélénique anhydre SeO^3; mais la quantité de matière dont nous disposions à ce moment était trop petite pour nous contenter du moyen de séparation et de l'examen des cristaux. En conséquence, nous sommes à présent occupés d'opérations sur des quantités plus grandes, et nous espérons soumettre nos résultats à la Société royale dans une communication prochaine.

Oxychlorure de sélénium.

Il est peut être utile de faire ici mention d'une réaction jusqu'à présent non décrite où l'oxychlorure de sélénium peut être obtenu.

Cette réaction consiste à distiller un mélange de chlorure de sodium et de dioxyde de sélénium. C'est une réaction simple.



$$2\,SeO^2 + 2\,NaCl = Na^2SeO^3 + SeOCl^2.$$

La moitié du sélénium reste en sélénite de sodium.

FALSIFICATIONS DES HUILES VÉGÉTALES DU COMMERCE

EXAMEN CRITIQUE DES MÉTHODES D'ANALYSE
ANALYSE QUALITATIVE ET ANALYSE QUANTITATIVE

Par Paul J.-S. Girard.

Deuxième partie (1).

ANALYSE QUALITATIVE.

Lorsque le pharmacien, le commerçant, l'industriel ou le chimiste expert ont une huile à analyser, deux cas se présentent :

1° Déterminer la nature d'une huile supposée pure ;
2° Reconnaître la pureté de cette huile.

Premier cas. — *Détermination d'une huile supposée pure.*

L'huile est un produit végétal ou animal ; si c'est un produit végétal, elle est *siccative* ou *non siccative.*

D'après M. Fauré, le chlore blanchit les huiles végétales et brunit les huiles animales, à l'exception de l'huile de pied de bœuf qui, de jaune, devient blanche, mais qu'on peut distinguer des huiles végétales par ses réactifs particuliers.

L'éther dissout très bien les huiles végétales, et très incomplètement les huiles animales.

Le procédé Heydenreich donne une coloration rouge vif passant au violet avec les huiles de raie et de morue.

Le procédé Diésel donne des colorations très vives avec les mêmes huiles.

Il faut ajouter à cela l'odeur particulière aux huiles de poisson et à certaines huiles animales.

Si l'huile donnée est un produit végétal, les procédés de M. Poutet et ses modifications, de MM. Maumené et Fehling, Château, Hübl et Levallois, nous renseignent avec certitude.

Connaissant alors la famille de l'huile, les moyens organoleptiques, l'application d'un à deux procédés physiques les plus simples, d'un à deux procédés chimiques ou de réactions particulières, permettra de découvrir rapidement la nature de l'huile.

Si, d'après ces quelques données, on doute du résultat, il est facile de combiner plusieurs procédés de façon à rendre l'investigation méthodique. Le tableau de la page suivante est une de ces combinaisons et permet de résoudre le problème avec certitude.

Le cas peut se présenter où l'on ait affaire à une huile destinée à l'industrie ; il sera utile de vérifier, au préalable, si cette huile n'est pas un des produits minéraux ou végétaux dont il est question au paragraphe suivant :

Deuxième cas. — *Reconnaître la pureté d'une huile donnée.*

La vérification des propriétés physiques et chimiques indiquera rapidement si l'huile est pure ou falsifiée.

Ces propriétés, les fraudes possibles et les moyens de les déceler, nous les trouverons au chapitre : *Monographie.*

(1) Voir première partie, *Moniteur scientifique*, août 1889, p. 937.

Détermination de la nature d'une huile végétale supposée pure.

- L'huile est soluble dans l'alcool et elle est épaisse, visqueuse. D = 0.964. Déviation du plan de polarisation = + 43° sacch. → **Huile de ricin.**
- Réactif Hauchecorne.
  - Pas de coloration sensible. L'application du réactif Poutet donne :
    - Décoloration presque complète. Consistance solide. L'application du réactif de Massie donne :
      - 1re opération. — Huile colorée en blanc jaunâtre ou verdâtre. 2e opération. — Vert clair plus ou moins mélangé de jaune paille. — Point de congélation égal ou supérieur à 0°. Degré de Maumené = 42. → **Huile d'olive.**
      - 1re opération. — Huile non colorée, acide non coloré. 2e opération. — Émulsion blanche. — Point de congélation = 18° C. Degré de Maumené = 38. → **Huile de noisette.**
    - Coloration plus ou moins jaunâtre ou décoloration. Consistance demi-solide d'axonge ou de miel :
      - Saponifier quelques grammes par KOH alcoolique. — Étendre d'alcool jusqu'à 50 centimètres cubes, le savon se prend en gelée à la température ordinaire. Recherche de l'acide arachidique dans ce savon par le procédé Renard. Point de congélation = — 7° C. → **Huile d'arachide.**
      - Si pas d'huile d'arachide, on conclut à l'huile d'amande douce. Vérifier ses propriétés. Degré de Maumené = 50° C. Point de congélation = — 10°. → **Huile d'amande douce.**
  - Coloration vermillonnée. Réactif Labiche avec PbO naissant.
    - Coloration. Rouge orangé qui apparaît rapidement ou dans l'espace d'une demi-heure verdâtre, puis brunit :
      - L'huile est additionnée de $AuCl^3$ en solution aqueuse. Procédé Hirschonn :
        - Coloration rouge framboise ou rouge cerise. Le réactif Hauchecorne a donné une coloration rouge orangé qui est devenue rapidement brune. Il en est de même avec le réactif Brullé. La coloration rouge orangé du réactif de Labiche a été rapide. → **Huile de coton.**
        - Application du procédé de Massie :
          - 1re opération. — Coloration de l'huile en jaune orange. Couleur de l'acide en rouge safran. — Réactif Baudouin : HCl a donné coloration rouge brun. — Réactif Behrens, coloration vert pré caractéristique. Point de congélation = — 5°. Degré de Maumené = 68°. → **Huile de sésame.**
          - 1re opération. — Rouge cerise, pas de coloration de l'acide. 2e opération. — Rouge groseille. — Réactif de Micklès (monographie). — Point de congélation = — 20°. Degré de Maumené = 46° C. → **Huile d'abricot.**
      - Le réactif Diésel donne une coloration chamois, qui devient rouge orangé après 12 heures. Point de congélation = 0°. Degré de Maumené = 44°. → **Huile de moutarde.**
    - Pas de coloration. L'application du réactif de Diésel donne :
      - Coloration vermillonnée, variant du rose chair à l'orangé. Degré de Maumené dépassant ou non 80° C.
        - Au-dessous de 80° C. Le réactif Behrens donne :
          - = 101° C.
          - Teinte verte qui passe au chocolat et s'empourpre en brunissant. — Point de congélation = — 4°. Degré de Maumené = 57. Par le procédé Penot, on obtient une auréole vieux bleu caractéristique. → **Huile de navette.**
          - Teinte chocolat violacée qui brunit. — Point de congélation = — 18°. Degré de Maumené = 56°. → **Huile de cameline.**
          - Teinte vermillon vif qui devient rouge brun. — Point de congélation = — 17°,5. Degré de Maumené = 65° C. → **Huile de faîne.**
      - Pas de changement de coloration bien sensible. — Point de congélation = — 18°. Degré de Maumené = 86°. → **Huile d'œillette.**
      - Coloration vert ou vert clair plus ou moins mélangé de jaune, brunit au bout de 5 minutes. Degré de Maumené supérieur ou inférieur à 80° C.
        - Supérieur. Réactif de Massie.
          - 1re opération. — Coloration de l'huile : rouge cerise ; pas de coloration de l'acide. 2e opération. — Coloration de l'huile : rouge orangé. — Degré de Maumené = 133°. Point de congélation = — 27°,5. → **Huile de lin.**
          - 1re opération. — Coloration de l'huile : brun rougeâtre. Coloration de l'acide en rose ou vert. — Degré de Maumené = 98°. Point de congélation = — 27°,5. → **Huile de chènevis.**
        - Inférieur et = à 58° C. Point de congélation = — 6°,25. Pas de colorant par le réactif Brullé. → **Huile de colza.**

Mais à côté de ces mélanges d'huiles, auxquels on a affaire le plus souvent, l'industrie emploie sous des noms divers des huiles minérales, des huiles de résine, l'oléine du commerce, pures ou mélangées à des huiles végétales d'un usage courant, d'un prix peu élevé, additionnées quelquefois de résine.

On peut se trouver en présence d'un pareil mélange, on est alors dans l'impossibilité de déterminer les composants par l'application des méthodes ordinaires; il devient donc nécessaire de connaître les propriétés de ces produits d'addition et les procédés employés pour les déceler.

1° Les huiles lourdes de schiste ou de pétrole sont les huiles naturelles qu'on exploite en Russie, et proviennent de la distillation du pétrole ou du boghead; elles sont insolubles dans l'alcool et inattaquables par les alcalis; leur densité varie de 0,850 à 0,920. Presque inodores à froid quand elles sont bien purifiées, la chaleur dégagée par le frottement entre les mains suffit pour développer une odeur rappelant le pétrole, qui s'accentue si on chauffe doucement dans une capsule.

Soumises à la distillation, ces huiles passent de 250° à 300°; les huiles de vaseline de D = 0,900 à 0,930 passent de 250° à 350°.

2° Les huiles de résine sont produites par la distillation à feu nu, en présence de la chaux, des résines de qualité inférieure, débarrassées de leur essence de térébenthine.

On les sépare en trois sortes par leur coloration :

Huile blonde, D = 0,960 à 0,970.
Huile bleue, D = 0,975 à 0,980.
Huile verte, D = 0,975 à 0,990.

D'après MM. Wagner et Pelletier, ces produits renferment des hydrocarbures se rattachant aux séries benzoïque et térébenthique.

Elles ne sont pas complètement inattaquables par les alcalis.

Chauffées avec leur poids de soude à 36° Baumé, elles abandonnent 1 à 4 pour 100 d'une matière colorant en brun la liqueur alcaline, précipitable par l'acide sulfurique dilué, en un liquide noir, visqueux, soluble dans un excès d'alcool. Elles brûlent avec une flamme très fuligineuse, agissent sur la lumière polarisée. Déviation = + 30° en moyenne.

L'acide nitrique, sans action à froid, donne à chaud un dégagement tumultueux de vapeurs nitreuses, et l'huile est transformée en une matière semi-fluide qu'on peut triturer avec l'eau pour enlever l'acide qu'elle retient. On obtient ainsi, par refroidissement, une matière solide, cassante, assez soluble dans l'alcool.

L'acide sulfurique noircit l'huile à froid; à chaud il se dégage de l'acide sulfureux, mais l'huile ne se dissout jamais complètement.

Le perchlorure d'étain a la propriété de communiquer aux huiles de résine une coloration violacée plus ou moins intense; cette propriété est caractéristique de ces huiles. Pour faire cette réaction, on verse deux ou trois gouttes d'huile sur une assiette et on ajoute une ou deux gouttes de réactif. Il se produit immédiatement une coloration brun foncé qui passe au violet; au bout d'une demi-heure le mélange a pris uniformément cette teinte.

3° L'acide oléique ou oléine du commerce est soluble dans l'alcool, saponifiable par les alcalis en solution étendue, même à froid.

4° La résine ou colophane, D = 1,070 à 1,080, est soluble dans l'alcool et les lessives alcalines, agit sur la lumière polarisée. Dév. = — 15° sacch. en moyenne, aspect particulier.

En 1880, M. Rémont publia dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 33, p. 461 et 525, un travail complet dans lequel il énumère les fraudes dont il vient d'être question et donne la méthode à suivre pour les déceler. C'est ce travail que je vais résumer dans le tableau suivant, en faisant abstraction dans certains cas de l'action des huiles sur la lumière polarisée, action qu'il déclarait nulle et qui est prouvée aujourd'hui. (Voir procédés physiques d'analyse : *Lumière*.)

Recherche de l'huile minérale, de l'huile de résine, de l'oléine commerciale et de la résine mélangées à une huile grasse neutre.

Une partie d'huile est agitée avec 4 parties d'alcool à 80° C.

- Solution complète. On verse peu à peu de l'alcool jusqu'à concurrence de 50 parties......
  - Solution limpide. Densité de l'échantillon à 15° C.
    - Variable entre 900 et 901.. → On est en présence d'acide *oléique* ou d'oléine commerciale à peu près pure.
    - Supérieure à 905........ → On est encore en présence d'acide *oléique* quelque peu mélangé d'huile de résine.
  - Trouble plus ou moins abondant se résolvant en gouttelettes huileuses... → Acide oléique renfermant 10 à 15 pour 100 de produits insolubles dans l'alcool (1) ....
- Une solution fort incomplète. On agite 40 centimètres cubes d'huile et 40 centimètres cubes d'alcool à 90° et on abandonne au repos.
  - Une très petite portion de l'huile a été dissoute..... → On est en présence d'huiles lourdes de pétrole ou d'huile de résine ou d'huile grasse pure, ou bien encore d'un mélange d'huile grasse (2)...
  - Une portion notable de l'huile a disparu. → On est en présence d'acide oléique ou de résines mélangées d'une forte proportion de produits insolubles dans l'alcool (3)....

Dans ces trois cas, on soumet l'huile à la saponification : chauffer dans une capsule à 100° ou 110° environ 20 gr. d'huile, puis ajouter un mélange à partie égale en volume de solution de soude caustique D = 1.34 et alcool à 90°. Quand le mélange est homogène on ajoute par petites portions 150 centimètres cubes d'eau et on maintient à l'ébullition pendant une demi-heure...

- L'huile s'émulsionne et lors de l'affusion d'eau se sépare nettement. On ajoute alors à une portion de la solution aqueuse un acide, soit l'acide sulfurique.......
  - Louche insignifiant. Densité inférieure à 0.920. Une goutte d'huile sur une assiette avec trois gouttes de perchlorure d'étain anhydre ne donne pas de coloration violacée............ → On a affaire à des huiles lourdes de schiste ou de pétrole.
  - Louche assez fort se résolvant en gouttelettes visqueuses répandant une odeur résineuse accentuée. L'huile dévie le plan de polarisation au delà de 10° saccharimétriques. Traitée par le perchlorure d'étain anhydre, l'huile donne une coloration brune virant peu à peu au violet............
    - Densité supérieure à 0.975. → Huile de résine.
    - Densité inférieure à 0.975. → Huile de résine pure ou mélangée d'huile de pétrole.
- L'huile forme une masse pâteuse de savon qui après traitement à l'eau bouillante.......
  - se dissout complètement. → Les acides gras sont mis en liberté par addition d'un acide minéral. Une partie est dissoute peu à peu dans 50 parties d'alcool à 85°.........
    - 1° La solution est limpide et on est en présence de : (a) → Acides gras purs ou ce qui arrive très rarement, mélangés d'une petite quantité de résine (b).. → On a affaire à une *huile grasse*. (A)
    - 2° Il se produit un trouble persistant se résolvant en gouttelettes adhérentes aux parois ce qui indique la présence... → d'huile lourde de pétrole ou d'huile de résine.
  - se dissout partiellement en faisant surnager des globules huileux dus soit à de l'huile minérale, soit à de l'huile de résine.
    Ce cas est le même que le précédent, mais la proportion des éléments non saponifiables est supérieure à 15 pour 100 du poids du mélange.

(a) Dans ce cas, quoique la solution de savon soit complète, on peut être en présence d'huiles à peine attaquées par les alcalis lorsqu'elles sont seules, mais que le savon formé dissout lorsqu'elles sont mélangées à des éléments saponifiables dans la proportion de 10 à 15 pour 100.

(b) La résine ayant une densité supérieure à 1000, une faible proportion élèvera sensiblement la densité des acides gras qui varie de 0.892 à 0.900 et 0.910. Il en est de même pour la densité de l'huile. On caractérise enfin en faisant un savon insoluble et traitant par l'alcool qui dissoudra la résine.

Au moyen de ce tableau, on peut déterminer la matière frauduleusement ajoutée, ou démontrer que l'huile en question est une huile grasse pure. (A. Tableau suivant.)

Il faut, avant tout, constater les propriétés organoleptiques et la densité du mélange.

ANALYSE QUANTITATIVE.

OLÉOMÉTRIE.

Les procédés énumérés jusqu'ici, qui permettent l'analyse quantitative d'une huile sophistiquée, sont en petit nombre comparativement à ceux que nous avons pour l'analyse qualitative.

Pour déterminer la quantité de chacun des composants qui entrent dans un mélange d'huile, on doit avoir recours en première ligne à la *densité* qui, dans certains cas, donnera des indications sensibles, mais jamais à l'abri des erreurs que j'ai signalées à l'exposé de ce procédé analytique.

J'ai également démontré quel parti on pourrait tirer de la solubilité des huiles dans l'alcool.

De la chaleur dégagée par SO^4H^2, procédé Maumené.

De l'application de la méthode de Hübl.

De l'application de la méthode de Levallois.

Le procédé de M. Renard, exclusif à l'analyse quantitative, est une méthode sérieuse pour doser l'huile d'arachide dans l'huile d'olive.

Je n'insisterai donc pas sur la mise en pratique de ces procédés qui simplifient aujourd'hui la méthode exposée par M. Cailletet en 1857-59, et basée sur la quantité de brome qu'une huile peut dissoudre (méthode perfectionnée par M. Levallois), ni sur le procédé de solubilité des huiles dans l'alcool éthérisé, donné par M. Château; mais je vais indiquer, d'après M. Torchon, l'utilité de la connaissance des indices de réfraction, et je passerai ensuite aux méthodes de dosage des éléments constitutifs des huiles.

Connaissant l'indice de réfraction du mélange et sachant que cet indice est proportionnel aux quantités de chaque composant de ce mélange, ces quantités évaluées en volumes et en centièmes, il est facile, au moyen d'une formule, de déterminer la quantité proportionnelle en volume de chacun des composants. En effet, soit n l'indice d'un liquide, n' celui du second, n'' celui du mélange, x et x' les volumes proportionnels de chacun des deux liquides, nous avons $x + x' = 1$, d'où $x' = 1 - x$. D'un autre côté, l'indice du mélange est égal à

$$n'' = xn + x'n'.$$

Remplaçant n' par sa valeur $1 - x$, nous aurons :

$$n'' = xn + n'(1 - x), \qquad \text{d'où } x(n - n') = n'' - n.$$

$$x = \frac{n'' - n'}{n - n'},$$

x représente en centièmes et en volume la quantité du composant qui avait n pour indice; la quantité proportionnelle du second composant est indiquée par différence.

DÉTERMINATION ET DOSAGE DES ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS DES HUILES.

Procédé général pour obtenir les acides gras contenus dans une huile.

On saponifie dans une capsule de porcelaine par la potasse alcoolique ou par la soude ; on décompose le savon par un acide faible, les acides gras se solidifient par refroidissement ; on les sépare du liquide, on les comprime par une pression modérée entre

plusieurs doubles de papier à filtre. On les dissout ensuite dans aussi peu d'alcool que possible; on les laisse cristalliser, puis on les presse de nouveau. Les masses cristallines sont lavées à l'eau bouillante, puis desséchées. On détermine leur point de fusion. On recommence les dissolutions et cristallisations dans l'alcool, puis les lavages à l'eau, en augmentant chaque fois la quantité d'alcool pour dissoudre. On opère ainsi jusqu'à ce que le point de fusion des acides gras obtenus cesse de varier, ce qui arrive après trois ou quatre cristallisations.

Constatation des points de fusion et de solidification des acides gras.

L'acide gras pur est aspiré dans un tube capillaire, ou de 2 millimètres de diamètre, sur une longueur de 2 centimètres environ. Ce tube, fermé à chaque extrémité, est lié à la boule d'un thermomètre sensible. Le thermomètre et le tube sont plongés dans un vase contenant de l'eau dont la température s'élève insensiblement; on note le degré thermométrique à l'instant où le corps passe de l'état solide à l'état liquide.

Il faut prendre la précaution : 1° de laisser le corps se solidifier lentement, en évitant tous les moyens artificiels de refroidissement; 2° laisser une heure s'écouler après solidification avant de prendre le point de fusion; 3° chauffer l'eau avec une extrême lenteur.

Pour prendre le point de solidification, d'après Dalican, on liquéfie les acides gras dans un tube de 15 centimètres de longueur et de 2 centimètres de diamètre. On suspend le tube dans un flacon à l'aide d'un bouchon, puis on place dans le tube un thermomètre suspendu à un étrier. (Voir suite page 1056.)

Tableau des points de fusion et de solidification des acides gras.

	POINTS DE FUSION.	POINTS DE SOLIDIFICATION.
MOYENNE DE 19 ÉCHANTILLONS.		
Acide gras d'huile d'olive	+ 26°5 C.	+ 23°5 à 24°6 C.
— d'arachide	+ 33°	+ 31°
— de coton	+ 38°5	+ 36°
— de sésame	+ 31°5	+ 28°5
— de ricin	Encore fluides à + 13°.	
MOYENNE DE 2 ÉCHANTILLONS.		
Acide gras de colza	+ 16°5 C.	+ 18° C.
— de navette	+ 15°5	+ 17°
— de noix	Presque toujours fluides à la température ordinaire.	+ 9°
— d'œillette	+ 15°5	+ 17°
— de faîne	+ 24°	+ 17°
— d'amande douce	+ 14°	+ 5°
UN SEUL ÉCHANTILLON.		
Acide gras de cameline	Presque toujours fluides à la température ordinaire.	»
— de noisette	+ 25° C.	+ 22°5 C.
— d'abricot	Presque toujours liquides à la température ordinaire.	
— de chènevis	+ 21° C.	+ 19° C.
— de moutarde	+ 16°	+ 15°5
— de lin	+ 23°	+ 21°5

Lorsque la matière commence à se solidifier au bas du tube, il importe d'observer attentivement le thermomètre. La cristallisation ayant gagné le tour du tube, l'opérateur agite légèrement l'acide gras, en imprimant au thermomètre un mouvement circulaire, trois fois à droite, trois fois à gauche.

Si on a pris note du degré que marquait le thermomètre avant l'agitation, on remarquera, après celle-ci, que le mercure est descendu de plusieurs fractions de degré, puis a remonté rapidement au-dessus du premier point noté, pour y rester stationnaire au moins deux minutes. C'est ce dernier degré qui est le point de solidification des acides gras.

Les points de fusion et de solidification des acides gras étant différents pour chaque sorte d'huile, on peut trouver là une méthode analytique qui n'a cependant pas une valeur rigoureuse, étant donné que la composition chimique d'une même sorte d'huile est quelque peu variable.

Les résultats donnés par des mélanges prouvent que les additions de 25 pour 100 ne peuvent être découvertes avec une grande certitude et qu'un pourcentage moins grand ne peut être reconnu.

La connaissance des points de fusion et de solidification des acides gras n'a de valeur en conséquence que comme preuve additionnelle dans les cas douteux. J'ai jugé qu'il serait utile néanmoins de connaître les points de fusion et de solidification des acides gras des huiles étudiées, lesquels sont consignés dans le tableau de la page précédente, 1055.

DOSAGE DES ACIDES GRAS FIXES CONTENUS DANR 100 PARTIES D'HUILE GRASSE.

Indice de Hehner.

On pèse dans une capsule environ 3 ou 4 grammes d'huile filtrée, on ajoute 50 centimètres cubes d'alcool et de 1 à 2 grammes de potasse caustique. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que l'eau ajoutée peu à peu n'y produise plus de trouble, ce qu'on atteint généralement au bout de 5 minutes. La saponification étant complète, on évapore la solution au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, on dissout le résidu dans 100 ou 150 grammes d'eau distillée et on additionne la solution d'acide sulfurique étendu jusqu'à réaction fortement acide. Les acides gras fixes étant insolubles, viennent, dans ces conditions, surnager sur le liquide sous forme de masse caséeuse.

Le tout est alors chauffé au bain-marie pendant une demi-heure environ, jusqu'à ce que la séparation des acides soit bien complète et que le liquide aqueux soit devenu limpide.

D'autre part, on sèche à 100° et on tare un filtre de 10 à 12 centimètres de diamètre en papier assez épais pour que l'eau ne passe que goutte à goutte ; on le remplit à moitié d'eau et on y verse le contenu de la capsule, en ayant soin que le niveau du liquide ne dépasse jamais les deux tiers de la hauteur. La capsule et la baguette sont lavées à l'eau chaude qui enlève complètement les acides gras, puis le lavage de ces acides est continué sur le filtre, à l'aide d'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule ne donne plus de réaction acide. Après le lavage, on plonge l'entonnoir dans de l'eau froide, et, dès que les acides se sont solidifiés, on sèche le filtre à 100° dans un vase taré, jusqu'à ce que le poids ne varie plus. Il est pourtant difficile d'obtenir un poids rigoureusement constant; cela tient à ce que l'acide oléique contenu dans les graisses s'oxyde facilement à 100° : dans ce cas, il y a augmentation de poids ; d'un autre côté, ce même acide est légèrement volatil, ce qui donnerait une diminution de poids. On fera donc bien de ne pas pousser la dessiccation des acides gras trop loin, et de s'arrêter lorsque le résultat de deux pesées ne différera pas de plus d'un milligramme.

Ce procédé a été modifié par *Dalican* ; ce chimiste se sert, pour la saponification, d'un ballon d'environ 250 centimètres cubes de capacité, et, après avoir décomposé le savon à l'aide d'acide chlorhydrique dilué et avoir chauffé au bain-marie jusqu'à ce que

les acides gras qui surnagent soient bien limpides, il met le ballon de côté pendant deux heures, en faisant refroidir au besoin ; il transperce avec une baguette de verre la couche solide, fait écouler l'eau à travers un filtre mouillé, ajoute 125 centimètres cubes d'eau bouillante, secoue fortement, et ajoute encore 125 centimètres cubes d'eau chaude pour remplir le ballon. Au bout de 40 minutes, il recommence la même opération ; ces lavages sont continués jusqu'à ce que l'eau de lavage ne rougisse plus le tournesol. Il faut généralement répéter l'opération 8 à 10 fois. On verse enfin les acides gras dans une capsule tarée, on lave le ballon à l'eau bouillante en filtrant les eaux de lavage; si l'on a eu soin de mouiller le filtre auparavant, on n'aura pas de difficulté à enlever les petites quantités d'acides gras que celui-ci a retenues. On sèche à 100 ou 110°, on pèse au bout d'une heure, puis de demi-heure en demi-heure, jusqu'à constance approximative du poids.

Hager fond les acides gras avec une certaine quantité de paraffine ou de cire blanche; il lave à quatre reprises avec de l'eau alcoolisée à 20 pour 100 et sèche. Cette méthode est moins rigoureuse que les deux précédentes.

West Knigts décrit dans le *Zeitschrift für anal. Chemie* un autre procédé basé sur l'insolubilité des sels de baryte des acides gras. 2 à 3 grammes d'huile sont saponifiés avec une solution alcoolique de potasse caustique. Le savon, dissous dans 300 grammes d'eau distillée, est décomposé par le chlorure de baryum. Le précipité, recueilli sur un filtre, est lavé à l'eau bouillante, introduit dans un cylindre gradué de 250 centimètres cubes, décomposé par l'acide chlorhydrique et secoué avec 100 centimètres cubes d'éther. On évapore une certaine quantité de l'extrait éthéré et on pèse le résidu.

La quantité en poids et pour 100 d'acides gras trouvée représente l'indice de Hehner.

DÉTERMINATION DES ACIDES GRAS VOLATILS RENFERMÉS DANS 2 GR., 2 GR. 50 D'HUILE GRASSE, D'APRÈS REICHERT, OU DANS 5 GRAMMES D'HUILE GRASSE, D'APRÈS MEISSL.

Indice de Reichert-Meissl.

L'indice de Reichert représente le nombre de centimètres cubes de solution normale de potasse caustique au dixième qu'il faut pour neutraliser les acides volatils renfermés dans 2 gr. 50 d'huile grasse. Meissl opère avec 5 grammes de matière.

D'après Reichert, 2 gr. 50 d'huile grasse filtrée sont introduits dans un ballon de 150 centimètres cubes de capacité et chauffés au bain-marie avec 1 gramme de potasse caustique et 20 centimètres cubes d'alcool à 80°. Lorsque la saponification est achevée, on dissout le savon formé dans 50 centimètres cubes d'eau et on ajoute 20 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué au dixième. Le ballon, muni d'un tube à une boule de Würtz, est chauffé avec précaution pour éviter les soubresauts pendant la distillation. On fait de plus passer un faible courant d'air dans le contenu du ballon.

Le liquide distillé est trouble, on le recueille à travers un filtre mouillé dans un vase de 50 centimètres cubes ; les premiers 20 centimètres cubes qui passent sont reversés dans l'appareil distillatoire, après quoi l'opération est continuée jusqu'à concurrence de 50 centimètres cubes. L'acidité du liquide distillé est déterminée avec une solution normale décime de soude ou de potasse ; la teinture de tournesol, ou mieux la solution de phtaléine du phénol, sert d'indicateur.

Modification de Meissl. — Ce chimiste emploie un poids d'huile double pour atténuer les erreurs de titre; pour amoindrir la perte en acides volatils, à la suite de formation d'éthers butyriques et autres, il emploie pour la saponification un alcool moins fort. D'après lui, on opère de la façon suivante : 5 grammes d'huile sont saponifiés dans un petit ballon avec à peu près 2 grammes de potasse caustique et 50 centimètres cubes d'alcool à 70°. L'opération se fait au bain-marie. Après saponification, on évapore l'alcool et on dissout dans 100 centimètres cubes d'eau distillée ; on ajoute 40 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué au dixième, quelques morceaux de pierre ponce;

pour éviter les soubresauts, on adapte au ballon un réfrigérant de Liebig et on distille. Le produit de la distillation est reçu dans un petit ballon jaugé; lorsqu'il a passé 110 centimètres cubes on arrête l'opération; on filtre de façon à avoir 100 centimètres cubes du liquide distillé et on titre au moyen d'une solution de potasse normale décime en présence de phtaléine du phénol. On obtient ainsi l'indice de Meissl et on obtiendra l'indice de Reichert en divisant par 2 le nombre de centimètres cubes de solution de liqueur alcaline employée.

L'alcool employé doit évidemment être exempt d'acide et d'aldéhyde. Or, les alcools du commerce, au contact de la potasse caustique à l'ébullition, donnent toujours un peu d'aldéhyde et même d'acide acétique. Des essais comparatifs ont été faits avec un même alcool porté à l'ébullition au contact de la potasse pendant des temps variables; ces essais ont prouvé que l'alcool employé à la saponification des huiles est une source d'erreur d'autant plus grande que l'opération a duré plus longtemps, et qu'un alcool même neutre présente les mêmes inconvénients. Il sera donc important de déterminer, par un essai de même durée, de quelle importance est l'erreur pouvant provenir de l'alcool.

DÉTERMINATION DU NOMBRE DE MILLIGRAMMES DE POTASSE CAUSTIQUE QU'IL FAUT POUR SAPONIFIER UN GRAMME D'HUILE GRASSE.

Indice de Kœttstorfer.

Les huiles exigent pour leur saponification des quantités de potasse très variables; pour un même poids, cette quantité est d'autant plus grande que l'huile contient plus d'acides à poids moléculaire peu élevé.

La méthode de Kœttstorfer sert à déterminer le nombre de milligrammes d'hydrate de potasse qu'exige un gramme d'huile pour sa complète saponification. Cette méthode est des plus simples; elle exige deux solutions rigoureusement titrées, une solution alcoolique de potasse demi-normale et une solution aqueuse d'acide chlorhydrique demi-normale.

Pour l'opération on introduit 1 ou 2 grammes d'huile avec 25 centimètres cubes de solution de potasse caustique dans un vase qu'on recouvre avec un verre de montre, ou dans un petit ballon qu'on ferme à l'aide d'un entonnoir; on chauffe au bain-marie, en agitant de temps en temps avec une baguette en verre, jusqu'à ce que l'huile soit dissoute; on lave la baguette avec de l'alcool, on couvre le vase et l'on porte à commencement d'ébullition. On lave ensuite le verre de montre avec de l'alcool, on ajoute une petite quantité de phénolphtaléine et l'on détermine, à l'aide de la solution demi-normale acide, la quantité de potasse non combinée. En retranchant le nombre de centimètres cubes employés de 25, on trouve le nombre de centimètres cubes de potasse qui ont servi à la saponification de la matière grasse.

Différentes précautions sont à observer; la potasse attaque l'alcool à l'ébullition et diminue faiblement le titre; le même phénomène se produit à froid à la longue. Il est donc nécessaire de fixer de temps en temps le titre de la solution potassique et, d'autre part, de faire concurremment avec l'essai une expérience à blanc; la perte d'alcalinité, dans ce dernier cas, s'élève environ à un dixième de centimètre cube.

Pour la préparation de la solution potassique, il faut se servir d'un alcool qui ne brunisse pas par la potasse. Cette solution, au moment du besoin, doit être amenée à 15°.

On ne peut pas, pour le titrage de l'alcali non combiné, se servir d'acide sulfurique; il se formerait un précipité de sulfate de potasse qui masquerait la réaction finale.

Voici, dans un tableau, les indices de Kœttstorfer, déterminés par MM. Valenta, Allen et Moore. J'y ai ajouté les résultats complémentaires qui m'ont été donnés par l'expérience.

HUILES.	VALENTA.	ALLEN.	V.-R. MOORE.	GIRARD.
Huile d'abricot	192.9	»	»	»
— d'arachide	191.3	»	196.6	»
— d'amande douce	194.5	»	196.6	»
— de coton	195.0	»	»	»
— de pavot	197.7-196.1	»	187.9	»
— d'olive	191.7	191-196	185.2	»
— de colza	177.0	»	»	»
— de ricin	181.0-181.5	176-178	»	»
— de sésame	190.0	»	»	»
— de navette	»	175-179	183.0	»
— d'amande douce	»	»	192.8	»
— de lin	»	189-195	195.2	»
— de faine	»	»	»	196.25

PROCÉDÉ DE MM. BENEDIKT ET ULZER. — DÉTERMINATION DES ACIDES DE LA SÉRIE RICINOLIQUE.

Indice d'acétyle.

Les acides de la série ricinolique $C^nH^{2n-2}O^3$ renferment, outre le groupe COOH, un oxhydrile alcoolique, dont l'hydrogène peut être substitué par le radical acétyle et former ainsi un éther. C'est sur cette propriété que se basent MM. Benedikt et Ulzer pour déterminer un indice, propre aux oxy-acides, qu'ils appellent « indice d'acétyle ».

Pour former le composé acétylique, ces chimistes opèrent de la façon suivante :

100 grammes d'huile sont saponifiés avec 70 grammes de potasse caustique en solution alcoolique dans un ballon auquel on adapte un réfrigérant de Liebig pour condenser les vapeurs alcooliques et les ramener dans le récipient. Après complète saponification, le contenu du ballon et versé dans une grande capsule en porcelaine, dissous dans un litre d'eau et additionné d'acide sulfurique dilué jusqu'à réaction acide. Ce mélange est chauffé à l'ébullition jusqu'à ce que l'alcool soit évaporé et que les acides gras surnageant soient complètement limpides. On sépare, au moyen d'un siphon ou d'un entonnoir à robinet, les acides gras de l'eau, et on les fait bouillir encore à deux reprises avec chaque fois une nouvelle quantité d'eau. Après le dernier lavage, on les introduit dans un vase en verre qu'on porte à l'étuve, jusqu'à ce que toute l'eau soit séparée, et on les filtre à une température dépassant de 20 à 30° leur point de fusion.

50 grammes de ces acides sont ensuite introduits dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et bouillis pendant deux heures avec 40 grammes d'anhydride acétique. Au bout de ce temps, on ajoute 500 à 600 grammes d'eau chaude et l'on porte à l'ébullition. Pour éviter les soubresauts, on fait passer un courant d'anhydride carbonique dans le contenu du ballon, ou bien on introduit dans le récipient quelques petits fragments de pierre ponce. Après 10 minutes d'ébullition, on enlève l'eau, soit au moyen d'un siphon, soit au moyen d'un entonnoir à robinet, et l'on fait bouillir encore à trois reprises différentes, en remplaçant chaque fois par une nouvelle quantité d'eau celle qu'on a enlevée. L'anhydride acétique est très vite décomposé par l'eau chaude; on peut, du reste, à l'aide du papier bleu de tournesol, s'assurer que tout l'acide acétique est éliminé. On filtre enfin les acides ainsi acétylés et l'on passe à la détermination de l'indice d'acétyle. A cet effet l'on pèse, d'un côté, 4 à 5 grammes de produit acétylique, qu'on dissout dans quelques centimètres cubes d'alcool, et l'on titre à l'aide d'une solution alcaline alcoolique normale et d'une solution de phénolphtaléine pour déterminer le chiffre de l'acide. D'un autre côté, on pèse 2 ou 3 grammes de substance acétylique, à laquelle on ajoute 25 centimètres cubes de potasse alcoolique normale (pour l'huile de ricin on peut de suite ajouter 50 centimètres cubes), on saponifie et l'on détermine

l'indice de Kœttstorfer, comme il a été dit à cet article. La différence entre le chiffre de Kœttstorfer et le chiffre de l'acide sera l'indice d'acétyle.

Le tableau suivant donne les chiffres trouvés par les auteurs :

ACIDES GRAS DES HUILES.	NON TRAITÉS PAR L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE.		TRAITÉS PAR L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE.		
	Chiffre de l'acide.	Poids moléculaire.	Chiffre de l'acide.	Chiffre de saponification.	Indice d'acétyle.
Arachide	198.8	282.2	193.5	196.7	3.4
Coton	199.8	280.8	195.7	212.3	16.6
Chènevis	199.4	281.3	196.8	204.3	7.6
Lin	201.3	278.7	196.6	205.1	8.5
Amande douce	201.6	278.3	196.5	202.3	5.8
Œillette	200.6	279.7	194.1	207.2	13.1
Noix	204.8	273.9	198.0	205.6	7.5
Olive	197.1	284.6	197.3	202.0	4.7
Ricin	177.4	316.2	142.8	296.2	153.4
Colza	182.5	307.4	178.5	184.8	6.3
Sésame	200.4	279.9	192.0	203.5	11.5

Le procédé a surtout de la valeur dans la recherche de la pureté de l'huile de ricin. Il permet de déterminer quantitativement l'huile ajoutée en fraude, vu que, d'après les auteurs, 5 pour 100 d'une huile étrangère donnent déjà un indice d'acétyle inférieur de 7,5 à celui de l'huile de ricin pure.

Les auteurs publient (*Zeitschrif für Chem. Ind.*, 1887, n° 9) une étude très intéressante au sujet des huiles dites oxydées.

L'Angleterre fournit au commerce, sous le nom d'huile de ricin soluble, des huiles oxygénées « *blown oils* » qui se distinguent de l'huile de ricin ordinaire par leur solubilité dans les huiles minérales.

On obtient ces huiles en faisant passer dans l'huile de lin, de coton, de colza, etc., qu'on chauffe pendant quelques heures d'abord à 120°, puis à 205°, un courant d'air chaud.

La solubilité dans l'alcool de ces huiles oxydées est bien plus grande que celle des huiles primitives.

DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ D'ACIDES SOLIDES ET LIQUIDES QUI SONT CONTENUS DANS UN MÉLANGE D'ACIDES GRAS FIXES.

Pour déterminer dans un mélange d'acides gras fixes le rapport en poids entre les acides liquides et solides, on se base sur la propriété qu'ont les sels de plomb des acides fixes liquides, acide oléique, linoléique, et leurs homologues, d'être solubles dans l'éther, tandis que les sels de plomb des acides palmitique, stéarique, etc., sont insolubles dans ce véhicule.

L'indice d'iode ne permet pas de déterminer ce rapport, vu qu'une huile renfermant, par exemple, 60 pour 100 d'oléine, fixerait 51,7 d'iode, tandis qu'une huile renfermant autant de linoléine serait capable d'en fixer 115,1. D'après Oudemans (*Journal für prakt. Chemie*, 99, 407), on sépare les acides gras suivant la méthode habituelle, on les traite avec un excès de carbonate de soude et on évapore le mélange au bain-marie jusqu'à siccité. Le résidu est repris avec de l'alcool absolu bouillant et la solution est filtrée dans un entonnoir à filtration chaude. Après avoir complètement dissous le savon sodique, on ajoute à sa solution un peu d'eau, puis un excès d'acétate de plomb. Les sels de plomb qui se sont précipités sont lavés et séchés d'abord à l'air, puis à l'étuve.

Une certaine quantité du sel de plomb ainsi obtenu est pesée, introduite dans un ballon bouché, et extraite à plusieurs reprises avec de l'éther anhydre jusqu'à ce que tous les sels de plomb solubles soient dissous.

La solution éthérée est ensuite évaporée, et le résidu, séché à une douce température, est pesé.

Oudemans cherche dans son mode de procéder à obtenir une solution de savon complètement neutre; on arrive beaucoup plus facilement au même résultat si l'on opère d'après Kremel (*Pharmaceutische Centralblat*, 5, 337).

D'après ce chimiste, 2 à 3 grammes d'acides gras sont introduits dans un ballon à large col, de 100 à 150 centimètres cubes de capacité, et saponifiés au bain-marie avec une égale quantité de potasse caustique et 10 centimètres cubes d'alcool à 95°. Lorsque la saponification est parfaite, on ajoute une ou deux gouttes de solution de phénoiphtaléine et l'on neutralise très exactement à l'aide d'acide acétique. L'alcool est ensuite évaporé; le résidu, dissous dans à peu près 80 centimètres cubes d'eau chaude, est précipité avec l'extrait de Saturne; en agitant le mélange, les savons plombiques se déposent contre les parois du ballon. Après leur complet refroidissement, on filtre le liquide surnageant à travers un filtre de 10 centimètres de diamètre et on lave à plusieurs reprises avec de l'eau chaude. On fait fondre le sel de plomb au bain-marie; après refroidissement, on verse sur le même filtre l'eau qui s'est encore séparée et l'on porte le ballon avec son contenu, ainsi que le filtre, à l'étuve, pour les sécher à une douce température. Les sels de plomb contenus dans le ballon sont ensuite traités par l'éther et la solution éthérée est filtrée à travers le filtre qui a servi précédemment.

Le liquide est reçu dans une capsule tarée, l'éther est évaporé et le résidu séché, d'abord au bain-marie, et en dernier lieu sur l'acide sulfurique, puis pesé.

Avec une certaine quantité de ce sel plombique préalablement pesée, on détermine combien ce sel renferme d'oxyde de plomb; la différence de poids entre le résidu de la solution éthérée et la quantité d'oxyde métallique donne le poids des anhydrides des acides gras liquides. On obtiendra le poids des acides gras eux-mêmes, en ajoutant au poids des anhydrides le poids de l'eau équivalant à la quantité A d'oxyde de plomb qu'on a trouvée, c'est-à-dire en multipliant A par $\frac{18}{223} = 0.0807$.

Pour la détermination des acides gras solides, on enlève du filtre les sels que celui-ci a retenus, on les introduit dans le ballon et on les décompose à l'aide d'acide chlorhydrique dilué bouillant. Après le refroidissement, on extrait les acides gras avec de l'éther; le résidu de la solution éthérée évaporée représentera les acides gras solides.

DÉTERMINATION DU RAPPORT DES ACIDES PALMITIQUE, STÉARIQUE ET OLÉIQUE DANS UN MÉLANGE EXCLUSIVEMENT COMPOSÉ DE CES TROIS ACIDES.

Détermination de l'acide oléique.

Dans une huile grasse qui ne renferme, en fait d'acides fixes, que les acides palmitique, stéarique, oléique, on peut encore déterminer le poids de l'acide oléique en se servant de l'indice d'iode.

L'indice d'iode, pour l'acide oléique pur, est théoriquement 90.07. Les essais ont donné 89.8 à 90.05, chiffres qui correspondent avec le chiffre donné par le calcul.

L'indice d'iode de l'oléine, éther glycérique de l'acide oléique, est 86.20. Si l'on détermine l'indice d'iode d'une huile, ou de ses acides gras qu'on aura séparés, et qu'on trouve i comme indice, on pourra, d'après les formules suivantes, calculer sa teneur en oléine O et la quantité E d'acide oléique que renferment 100 grammes de cette oléine.

$$O = \frac{100}{86.20} i. \qquad E = \frac{100}{90.07} i.$$

$$O = 1.1601\, i. \qquad E = 1.1102\, i.$$

Détermination de l'acide palmitique.

Dans un mélange composé exclusivement d'acide palmitique et d'acide stéarique, on pourra, en déterminant la moyenne du poids moléculaire, trouver par le calcul le rapport dans lequel ces acides sont représentés.

La même méthode pourra s'appliquer à un mélange d'acides dont les poids moléculaires ne sont pas trop rapprochés.

Le poids moléculaire moyen des acides gras peut être déterminé de la façon suivante :

On saponifie 50 grammes d'huile et l'on sépare les acides gras comme il a été décrit dans la recherche de l'indice de Hehner; 1 à 5 grammes de ces acides sont titrés à l'aide d'une solution alcoolique de potasse et de phénolphtaléine. Le nombre x de centimètres cubes employés à la saponification de 1 gramme d'acide servira à calculer le poids moléculaire.

Supposons que la solution alcaline ait un titre quelconque, qu'elle soit $\frac{1}{m}$ normale. Si 1 centimètre cube de la solution alcaline équivaut à 0.025 de Co^3Na^2, par exemple, $\frac{1}{m}$ sera $= 0.025 : 0.053 = 0.4717$, et x centimètres cubes de la solution normale $\frac{1}{m}$ équivaudront à xm centimètres cubes de la solution normale $\frac{1}{1}$.

Admettons maintenant que ce soit le poids moléculaire moyen des acides gras : il faudra pour la neutralisation de a grammes d'acides gras 1000 centimètres cubes de solution normale alcaline.

Par conséquent, $1 : \frac{x}{m} = a : 1000$,

et, par suite :

$$a = \frac{m - 1000}{x}.$$

Pour la solution demi-normale, qu'on emploie très souvent avec avantage :

$$m = 2 \qquad \text{et} \qquad a = \frac{2{,}000}{x},$$

de Schepper et Geitel emploient pour ces titrages une solution de potasse caustique dont 10 centimètres cubes neutralisent exactement 1 gramme d'acide margarique. Le poids moléculaire de l'acide margarique étant $C^{17}H^{34}O^2 = 270$, 10 centimètres cubes de solution normale équivalent à 2.7 d'acide margarique, et pour la solution employée par Schepper et Geitel $m = 2.7$.

A-t-on employé pour la neutralisation d'un gramme d'acides gras x centimètres cubes de cette solution, le poids moléculaire de ces acides sera :

$$a = \frac{2{,}700}{x}.$$

Pour tous ces calculs, il faut se souvenir que a *ne représente pas le poids moléculaire moyen de tous les acides gras contenus dans l'huile, mais seulement celui des acides insolubles.*

L'indice de Hehner indique combien 100 grammes d'huile renferment d'acides fixes.

Si nous désignons de nouveau le poids moléculaire des acides gras par a, si γ représente la quantité de glycérine et φ la quantité d'acide entrant dans la composition d'*une*

partie d'huile, φ sera évidemment le centième de l'indice de Helner. La saponification des huiles se fait toujours d'après la formule générale :



$$C^3H^5O^3R^3 + 3\,H^2O = 3\,ROH + C^3H^8O^3,$$

R représentant un radical acide.

Or les acides gras sont représentés par a = ROH, du second membre de l'équation. La molécule grasse sera donc $C^3H^5O^3R^3$, qu'on peut représenter par $C^3H^2.(ROH)^3$, ou $C^3H^2 + 3\,a$, qui égale $(38 + 3\,a)$. Le poids moléculaire de la glycérine étant 92 et celui de $3\,H^2O$ étant $(3 \times 18) = 54$, on peut dire d'après cela que les quantités d'acide et de glycérine, que 1 gramme de matière grasse peut fournir, sont exprimées par les formules :

$$\varphi = \frac{H}{100} = \frac{3\,a}{3\,a + 38}. \qquad \gamma = \frac{92}{3\,a + 38}.$$

Si l'indice de Hehner H est connu :

$$a = \frac{38\,H}{3\,(100 - H)}.$$

Le poids moléculaire moyen des acides gras, tant volatils que fixes, peut être calculé, en supposant de nouveau l'absence d'acide libre et de substances étrangères, d'après l'indice de Kœttstorfer.

L'indice de Kœttstorfer K indique en milligrammes combien il faut de KOH pour saponifier un gramme d'huile.

De la formule $C^3H^5O^3R^3 + 3\,H^2O = 3\,ROH + C^3H^8O^3$, nous déduisons que pour saponifier une molécule grasse = $(3\,a + 38)$, il faut 3 molécules de KOH caustique = $3 \times 56.1 = 168.3$, de sorte que :

$$1 : \frac{K}{1000} = (3\,a + 38) = 168.3.$$

De là, on pourra déduire la valeur de a.

Revenons à notre mélange d'acides gras. Supposons que a soit le poids moléculaire moyen, trouvé par titrage, de 5 grammes de matière grasse; a' le poids moléculaire de l'un des acides; x la quantité de cet acide renfermé dans 100 grammes de mélange; a'' et y les chiffres correspondant au second acide :

$$x + y = 100$$

$$\frac{a'\,x}{100} + \frac{a''y}{100} = a,$$

et de là :

$$x = 100 \times \frac{a - a''}{a' - a''}.$$

$$y = 100 \times \frac{a - a'}{a'' - a'} = 100 - x.$$

Les points de fusion et de solidification pourront aussi servir à déterminer approximativement le rapport dans lequel sont mélangés les acides palmitique et stéarique. Le tableau suivant donne les chiffres déterminés à ce sujet par Heintz (*Ann. Chem. Pharm.*, 92, 295) :

ACIDE STÉARIQUE pour 100.	ACIDE PALMITIQUE pour 100.	POINT DE FUSION.	POINT DE SOLIDIFICATION.
100	0	69°2 C.	0° C.
90	10	67°2	62°5
80	20	65°3	60°3
70	30	62°9	59°3
60	40	60°3	56°5
50	50	56°6	55°
40	60	56°3	54°3
32.5	67.5	55°2	54°
30	70	55°1	54°
20	80	57°5	53°8
10	90	60°1	54°5
0	100	62°0	»

D'après Léopold Mayer (*Chemiker Zeitung*, 8, 1667), on pourra, à l'aide de l'indice de Hübl et du poids moléculaire moyen a, déterminer le rapport dans lequel sont mélangés dans 100 parties d'huile les acides oléique, palmitique et stéarique.

Supposons E la teneur en acide oléique obtenu d'après la formule :

$$E = 1.1102\, i,$$

P et S les teneurs en acides palmitique et stéarique, nous aurons :

$$P + S + E = 100.$$

$$\frac{282\ E}{100} + \frac{100}{284\ S} + \frac{100}{256\ P} = a,$$

d'où :

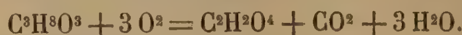
$$P = \frac{50\ (284\, a) - E}{14}.$$

Ces dosages ne sont, le plus souvent, appliqués qu'à l'industrie de l'acide stéarique (fabrication de bougies).

Dosage de la glycérine.

L'opération du dosage de la glycérine produite par la saponification des huiles était, jusqu'à ces derniers temps, très peu satisfaisante et très incertaine, ce qui tenait surtout à la perte de glycérine par volatilisation. On est arrivé à opérer ce dosage au moyen du procédé inventé par M. S.-A. Wanklyn, développé ensuite par M. W. Fox et perfectionné enfin par Zsismondy et Benedikt (*Chemiker Zeitung Tal.*, 9, p. 975. — *Journal of the Society of Chemical Industry*, t. 4, p. 610).

La méthode consiste à saponifier l'huile et à oxyder par le permanganate de potasse en solution alcaline la glycérine résultant de cette saponification; il se forme de l'acide oxalique, de l'acide carbonique et de l'eau :



$$C^3H^8O^3 + 3\ O^2 = C^2H^2O^4 + CO^2 + 3\ H^2O.$$

On détruit alors l'excès de permanganate par un sulfite, on filtre le liquide pour le séparer du bioxyde de manganèse, on acidule la liqueur filtrée au moyen de l'acide acétique et on la précipite par un sel de calcium. Le précipité est de l'oxalate de Ca avec $\pm$ de sulfate, de silice, etc. Par conséquent, on ne peut pas le peser directement. On peut le calciner et, du volume d'acide normal nécessaire pour neutraliser les résidus, déduire la quantité d'oxalate qui existait auparavant.

Les auteurs recommandent l'emploi de l'alcool méthylique au lieu de l'alcool ordinaire, parce que ce dernier, en présence d'un alcali dans une solution concentrée, est transformé par le permanganate de potasse en acide oxalique.

L'exactitude de cette méthode, dit M. A. Allen, a été pleinement confirmée dans mon laboratoire par des expériences sur des quantités connues d'acide oxalique et de glycérine.

Une autre méthode facile à exécuter, et qui donne de bons résultats, est l'application du procédé de Kœttstorfer.

Nous avons vu, dans la saponification d'une graisse par la KOH, que 3 molécules de KOH équivalent à 1 molécule de glycérine.

Ou 168 gr. 3 de KOH équivalent à 92 grammes de glycérine, ou 1 gramme de potasse caustique à 0.547 de glycérine. On se servira de la solution normale ou demi-normale de KOH.

On commence par déterminer, d'après la méthode de Burstyun, qui sera indiquée dans le chapitre suivant (en employant 5 grammes d'huile), combien il faut de centimètres cubes de liqueur de KOH, demi-normale ou normale, pour neutraliser les acides libres renfermés dans 1 gramme de matière grasse. Soit a le nombre de centimètres cubes employés. Puis avec cinq nouveaux grammes d'huile, on détermine l'indice de Kœttstorfer b. Il faut donc, pour saponifier la graisse neutre, b-a centimètres cubes de la solution alcaline n normale employée.

La quantité de glycérine pour 100 sera de :

$$G = 54.70\ n\ (b\text{-}a).$$

La glycérine en solution aqueuse peut encore être dosée d'après la *densité* et l'*indice de réfraction de la solution.*

Détermination de la quantité d'acide libre contenu dans une graisse.

Degré d'acidité. — C'est le procédé Burstynn modifié qui remplace avantageusement les méthodes employées jusqu'ici.

La valeur d'une huile grasse destinée à l'industrie dépend, comme nous l'avons vu, de sa teneur en acides au moment où on l'emploie.

Pour mesurer ce degré d'acidité, on introduit dans un flacon bouché à l'émeri des volumes égaux d'huile à essayer et d'alcool à 90°; on agite fortement et on laisse reposer pendant deux à trois jours. L'alcool qui surnage est alors parfaitement clair; il contient les acides gras libres et une faible quantité d'huile. On prélève à l'aide d'une pipette 25 centimètres cubes de cette liqueur alcoolique, on y ajoute quelques gouttes de solution alcoolique de teinture de curcuma et on titre avec une solution normale de KOH caustique. Le passage du jaune au rouge brun se fait avec la plus grande netteté.

Le nombre de centimètres cubes de la solution potassique employés, multiplié par 4, indique combien 100 centimètres cubes de l'huile en expérience exigent de liqueur alcaline pour la neutralisation des acides libres qu'ils contiennent. Comme l'acidité de l'huile n'est pas due à un acide unique, mais à un mélange d'acides, on ne peut pas transformer en poids le résultat obtenu sans connaître le poids moléculaire de chacun de ces acides.

Le nombre de centimètres cubes employés à la neutralisation est à considérer comme l'expression de l'acidité de l'huile; on le désigne sous le nom de « Indice de Burstynn ».

Stohmann a reconnu que l'huile n'était pas débarrassée de ses acides libres entièrement par l'alcool; il évalue à 60 pour 100 la quantité d'acides restant dans l'huile après cette opération.

Merz (*Zeitschrift f. analyt. Chemie*, 17, 390) propose de dissoudre les huiles dans de l'alcool, de l'alcool éthéré ou de l'alcool méthylique, et de titrer ces solutions avec une solution alcoolique normale de KOH caustique. Il emploie comme indicateur le cur-

cuma. Geissler emploie l'acide rosolique, mais il vaut mieux employer la phénolphtaléine.

L'opération se fait alors, d'après Gröger (*Dingler's Journal*), à l'aide de 3 à 5 grammes de matière grasse qu'on tient en suspension dans 25 à 30 centimètres cubes d'alcool bouillant; on titre à chaud avec une solution alcoolique demi-normale.

D'après Mayer (*Dingler's Journal*), on dissout 2 à 3 grammes dans 20 centimètres cubes d'éther; on ajoute 10 centimètres cubes d'alcool, le réactif indicateur, et l'on titre avec la solution alcaline aqueuse.

La solution alcaline aqueuse a l'avantage d'être plus stable que les solutions alcooliques. Avant chaque opération, il faut établir à nouveau le titre de ces derniers. D'un autre côté, si l'on se sert de la solution aqueuse, on précipite souvent les matières grasses.

Archbutt se sert, pour dissoudre les huiles, d'alcool méthylique rectifié.

Il est évident qu'avant de faire ces essais, il faut s'être assuré que les liquides servant à dissoudre les huiles sont neutres, sinon il faut les neutraliser très exactement.

Si les huiles renfermaient encore des acides minéraux pouvant provenir de leur épuration, on peut, d'après Archbutt, déterminer ceux-ci en secouant l'huile avec de l'eau et du méthylorange, séparant la couche aqueuse de l'huile et titrant. Une autre partie est titrée comme à l'ordinaire; la différence entre les deux titres indiquera le degré des acides gras.

Le méthylorange est une substance azotée, matière colorante de la soie. L'eau le dissout avec coloration jaune; au contact des acides, la solution devient jaune rouge cramoisi.

DOSAGE DES HUILES LOURDES MINÉRALES, DE L'HUILE DE RÉSINE ET DE LA COLOPHANE, DANS LES HUILES DU COMMERCE.

Différents procédés.

1° Geissler (*Zeitschrift f. analyt. Chemie*, 19, 114) et Dalican pèsent directement la partie non saponifiable qui vient surnager la dissolution de savon; mais il en reste toujours en suspension dans le liquide laiteux, et les résultats sont trop faibles.

2° Épuisement des solutions de savon par l'éther, la benzine, l'éther de pétrole.

Voici comment opèrent MM. Allen et Thomson : 5 grammes d'huile sont évaporés dans une capsule avec 25 centimètres cubes de solution alcoolique de soude caustique (80 grammes par litre), jusqu'à ce que le produit soit devenu solide; le savon est dissous dans 50 centimètres cubes d'eau chaude et introduit dans un entonnoir à robinet de 200 centimètres cubes de capacité; la capsule est encore lavée avec 20 à 30 centimètres cubes d'eau et la solution additionnée de 30 à 50 centimètres cubes d'éther, puis fortement secouée. On achève la séparation des deux couches par un peu d'alcool, on soutire et on traite encore deux ou trois fois par de nouvelles portions d'éther. On distille l'éther et l'on pèse le résidu.

D'après Nitsche (*Dingler's Journal*), on saponifie 10 grammes d'huile avec 7 grammes de $NaOH$ caustique à 38° Baumé et 3 grammes d'alcool à 95°, on ajoute 40 grammes de glycérine à 28° Baumé, et l'on extrait avec 100 centimètres cubes de benzine.

La benzine et l'éther employés doivent distiller au-dessous de 85°. L'emploi de ces deux dissolvants est préférable à l'emploi de l'éther, qui dissout un peu de savon. Si l'on veut avoir un résultat rigoureusement exact, il faut traiter le résidu de l'évaporation par l'eau chaude et en extraire de nouveau la portion non soluble.

3° On peut aussi faire l'extraction du savon sec à l'aide de l'éther de pétrole.

MM. Allen et Thomson saponifient 10 grammes d'huile par KOH alcoolique et dissolvent le savon dans de l'alcool méthylique; ils ajoutent 5 grammes de bicarbonate de soude par petites portions et 50 à 70 grammes de sable pur et sec; ils épuisent la masse desséchée dans un appareil de Soxhlet avec de l'éther de pétrole qui, évaporé, donne

un résidu qu'on pèse. Ces messieurs ont trouvé que l'huile d'olive renfermait 0.75 pour 100 de substances non saponifiables.

Huile de colza	1.00 pour 100.
Huile de coton	1.64 pour 100.
Huile de foie morue	0.46 à 1.32 pour 100.

4° Emploi de l'indice de Kœttstorfer.

Si l'indice pour une huile pure est K, par exemple, et qu'il soit k pour une huile qu'on examine, on a :

$$G = 100 - \frac{100\,k}{K}.$$

Nitsche opère sur les acides gras préalablement séparés. Il sépare, d'un côté, en saponifiant 10 grammes d'huile et en décomposant le savon par les acides dilués, les acides gras et les hydrogènes carbonés, et détermine l'indice de ce mélange. D'un autre côté, il débarrasse les acides gras des hydrocarbures et détermine l'indice des acides seuls. Il conclut, d'après cela, à la teneur en hydrocarbures.

Pour la détermination quantitative de la *colophane* dans un mélange d'acides gras et de résines, la méthode la plus recommandable a été préconisée par Hübl et Stadler.

0 gr. 50 à 1 gramme du mélange résineux sont chauffés au bain-marie, dans un flacon bouché, avec 20 centimètres cubes d'alcool, jusqu'à complète solution, puis neutralisés très exactement à l'aide de KOH ou de $NaOH$ caustique, avec phénolphtaléine. On transvase le liquide, on lave le flacon et l'on étend à 200 centimètres cubes; on ajoute alors à cette solution du nitrate d'argent, jusqu'à ce que tout le savon soit précipité.

On recueille le précipité à l'abri des rayons solaires, sur un filtre, on le lave à l'eau distillée, on sèche à 100° et l'on épuise dans un appareil de Soxhlet avec de l'éther sulfurique. Si l'opération a été bien conduite, l'éther sera coloré en jaune ou en brun clair, jamais en brun foncé. Dans ce dernier cas, il faudrait filtrer l'extrait éthéré, le secouer avec HCl dilué et le séparer de nouveau dans un entonnoir à robinet. On filtrera pour enlever un peu de chlorure d'argent tenu en suspension dans le liquide, on lavera l'entonnoir et le filtre avec un peu d'éther, on évaporera avec précaution et l'on pèsera la résine séchée à 100°.

FIN DE LA DEUXIÈME PARTIE. *(A suivre.)*

NITRATE DE SOUDE ET CONTRÉE DU NITRATE

Par Ralph Abercromby.

(*Nature anglaise*, 20 juin et 25 juillet 1889.)

I

Jusqu'en ces derniers temps, le nitrate de soude a été connu seulement du petit nombre de personnes qui s'occupent d'engrais ou de celles qui sont attachées à des manufactures chimiques; mais, dans les deux dernières années, le public britannique a engagé des capitaux considérables dans les actions des compagnies du nitrate, et, par suite de la présence dans la Société de millionnaires en chair et en os enrichis dans le Tarapaco et de la personnalité puissante d'un « roi nitrate », le mot « nitrates » est un terme bien posé.

Les dépôts de nitrate de soude sont connus tout le long de la côte occidentale de l'Amérique du Sud, depuis Taltal jusqu'à la rivière Camerones, et l'on dit que de nou-

veaux lits ont été découverts jusqu'à 150 milles plus au nord, dans la province d'Arequipa.

La structure physique de la côte est identique sur toute cette grande longueur. Partout une aride rangée de collines, de 4,000 à 6,000 pieds de hauteur, s'élève brusquement du sein de la mer; en arrière de ces collines, une pampa déserte, privée d'eau, plate, s'étend graduellement en pente jusqu'au pied de la neigeuse Cordillère sur 50 ou 100 milles.

On trouve les nitrates seulement dans cette pampa déserte, mais dans des conditions un peu variables.

Dans la pampa Tamarugal, où toutes les grandes compagnies anglaises ont leurs factoreries, le nitrate se trouve exclusivement sur la lisière occidentale ou bordure, du côté de la mer, sur les premières pentes de la chaîne des côtes;

Dans le district de Novia, sur la partie la plus basse d'un district entouré de collines;

Et au-dessus d'Antafagasta, sur les bords du lit d'une rivière desséchée.

L'aspect de la pampa est toujours essentiellement celui du désert type. Au-dessus d'Iquique, la plaine est couverte de rares buissons de Tamarugal; les lignes hardies de la Cordillère au-dessus de Tarapaca forment un paysage suffisamment agréable. Intérieurement, à partir d'Antafagasta, dans le désert d'Atacama, il n'y a plus de montagnes en vue, et rien ne réjouit les yeux qu'une plaine de sable brun terreux, en pente douce, et dont les contours éloignés ne peuvent être distingués qu'avec peine dans les couches tremblantes de l'atmosphère. Aucun nuage dans le ciel ne tempère l'ardeur des rayons d'un soleil presque vertical.

Un mirage de lacs bleus fait subir le supplice de Tantale au voyageur altéré. La main peut avec peine supporter le contact d'un sable brûlant à 130° (Fahrenheit); l'air desséché peut marquer 90° (Fahrenheit) et une légère brise du sud-ouest élève des tourbillons de poussière dans toutes les directions.

Pas un oiseau, pas une bête, pas une plante du type le plus inférieur ne peut vivre dans ces solitudes stériles; et cependant une richesse cachée sous la terre a conduit aux constructions de villages contenant plus de 500 personnes, pour qui les choses nécessaires à la vie doivent être apportées d'une grande distance.

L'absence de l'eau a toujours été la grande difficulté de l'établissement de toute industrie dans ces affreux déserts. Il n'y a pas plus de quinze ans, l'eau se vendait, dans le désert d'Atacama, 20 livres l'*arroba*, soit 10 shillings le gallon, et la boisson d'une mule coûtait 15 shillings.

A Carmen Alto, dans le même district, un condenseur solaire construit en verre et de 50,000 pieds carrés était employé pour distiller de l'eau fraîche avec de l'eau salée, et même, après la destruction de ce condenseur par un cyclone, un plus petit appareil d'après le même principe fonctionne aujourd'hui avec avantage à Sierra-Gorda, quoique l'eau se vende seulement 30 cents l'*arroba*, ou à peu près 1.5 d. le gallon.

Aujourd'hui, l'eau fraîche est fournie à la plupart des villes de la côte et aux fabriques de l'intérieur en utilisant la vapeur condensée. Certains condenseurs peuvent produire non moins de 25 tonnes d'eau de bonne qualité par chaque tonne de charbon brûlé sous les chaudières, et plusieurs même, dit-on, ont atteint une production de 30 tonnes pour la même quantité de charbon.

Plus récemment, on s'est occupé de projets pour fournir aux villes de la côte l'eau pure, au moyen de tuyaux, provenant des sources du pied des montagnes au delà de la pampa, et, dès à présent, Mollerdo, Iquique, Antofagasta et Taltal, ou sont desservies en eau potable par ce moyen, ou voient s'élever des ateliers dans le même but.

Très peu d'Indiens ont pu vivre dans la pampa avant l'arrivée des Européens. Un petit nombre de Changos survivent encore le long des pentes de la côte, du côté de la mer; ils demeuraient hier encore dans l'ignorance d'un métal quelconque. La langue aymara se parle encore à Tarapaca et tous les noms de lieux dans la pampa Tamarugal, tels que : Paccha, Faz-Pampa, Puntunchava, appartiennent à cet idiome. Dans les districts d'Antofagasta et de Taltal, au contraire, et malgré leur situation plus au sud,

les noms de lieux, tels que : Cachinal, etc., sont Quichua, et beaucoup d'Indiens de la Cordillère parlent cette langue. Une grande partie des *péons* ou laboureurs, travaillant dans les *maquinas*, sont des Boliviens de Cochabamba et parlent quichua; plusieurs des mots employés dans les factoreries, tels que : Coucha, etc., sont dérivés de ce langage. Ces hommes mâchent du *coca*, et, sans être aussi vigoureux que les Chiliens du Sud, ils sont plus laborieux.

Abandonnons ces généralités et examinons maintenant en plus grand détail la structure et le climat de la pampa de Tamarugal, entre Iquique et Pisagua, dans laquelle la plus grande partie des Anglais ont leurs intérêts. La figure 1 (1) est une section diagrammatique depuis la mer jusqu'à la Cordillère, au travers des lits de nitrate de Tarapaca. A gauche, on voit les rochers arides de la côte sortant de la mer et s'abaissant de l'autre côté sur la lisière et jusqu'au niveau de la pampa Tamarugal. Les lits de nitrate sont marqués à leur place propre aux premières pentes des montagnes; le niveau de la pampa s'étend en pente douce non seulement du côté de la Cordillère, mais aussi et légèrement dans la direction du sud-ouest. Cette pente est naturellement énormément exagérée dans le diagramme.

D'abord, les contreforts de la sierra de Huatacondo s'élèvent abrupts au-dessus de la plaine. Çà et là des pentes arides de ces montagnes sont coupées par d'étroites vallées ou *quebrados*, au fond de chacune desquelles coule un petit cours d'eau accidentellement perdu dans le sable de la pampa. Une irrigation artificielle prise aux bords de ces cours d'eau procure de la subsistance à une maigre population, et il n'y a pas plus d'un village d'assez grande importance pour constituer approximativement une petite ville. C'est la ville de Tarapaca, dans la vallée du même nom, qu'elle donne à la province dans laquelle sont situés Iquique et les lits de nitrate.

Un haut plateau froid ou fussa, d'environ 20 milles de largeur, sépare les crêtes externes de la Sierra de Huacondo des sommets beaucoup plus élevés de la Cordillère de Silillica, puis les montagnes s'abaissent en pentes raides jusqu'au plateau de la Bolivie, à 12,000 pieds environ au-dessus du niveau de la mer. Plusieurs des crêtes de la sierra extérieure gardent un peu de neige sur leurs sommets pendant les mois d'été, mais une partie des crêtes de la Cordillère intérieure sont blanches pendant toute l'année.

On a vu plus haut l'existence de buissons plus ou moins épars dans la pampa de Tamarugal. Ils doivent leur existence aux cours d'eau ou *avenidas*, comme on les nomme en ces contrées. Ces cours d'eau se précipitent après des périodes de plusieurs années des flancs de la sierra et se répandent dans la plaine jusqu'auprès des confins des terrains à nitrate. Le sol de la pampa est bien ce qu'on peut attendre dans de telles circonstances, car la surface n'est pas un sable dur, mais réellement une terre sèche mêlée d'une certaine quantité de particules sableuses, et il suffirait d'une irrigation pour changer les déserts de la pampa en une plaine fertile.

Sous la terre arable, de nombreuses tranchées faites en creusant des puits ont montré des couches alternantes de gravier, de sable, d'argile; et, comme chaque série de couches représente les dépôts successifs d'une unique masse d'eau, nous pouvons être assuré des inondations périodiques subies par la pampa depuis une très longue période.

Les travaux du signor don Guillermo Billinghurst nous ont fait connaître à la fois le régime des eaux souterraines de la pampa et leur constitution chimique. D'après ces recherches, on trouve, paraît-il, de l'eau sur tous les points de la pampa, dans les profondeurs variant de 50 à 150 pieds; mais nulle part on ne trouve les conditions nécessaires au percement utile des puits artésiens. L'eau des puits du centre de la pampa contient une trop grande proportion de sels pour être considérée comme potable à partir des bords occidentaux de la plaine, et non toutefois dans les lits de nitrate; elle appartient à la classe calcaréo-magnésienne, totalement impropre aux usages domestiques et culinaires.

---

(1) Nous ne croyons pas devoir donner cette figure : la description est claire et nous paraît suffisante.

Les exemples suivants peuvent rendre ce sujet très clair, comme aussi le fait remarquable de l'absence des traces les plus minimes de nitrate de soude ou d'iode dans ces eaux souterraines de la pampa, malgré la proportion des sels minéraux supérieure à celle de leur écoulement plus à l'ouest.

Les deux analyses rapportées ci-dessous sont :

1° Celle de l'eau d'un puits de Cerro-Gordo, situé à 7 milles des dépôts de nitrate, dans la plaine ouverte de la pampa de Tamarugal;

2° Celle du Pozo de Almonte, immédiatement voisine des dépôts de nitrate, et duquel provient une grande partie de l'eau employée par la compagnie du chemin de fer du nitrate :

	Cerro-Gordo. — En grammes par litre.	Pozo de Almonte. — En grammes par litre.
Carbonate de chaux	0.01500	0.2499
Carbonate de magnésie	0.00300	0.0323
Sulfate de chaux	0.12920	0.9843
Sulfate de magnésie	0.08166	»
Sulfate de potasse	0.00860	»
Sulfate de soude	0.18062	0.0735
Chlorure de sodium	0.62261	1.5799
Chlorure de magnésium	»	0.1737
Oxyde de fer et alumine	0.01000	»
Silice et parties insolubles	0.00500	0.0200
	1.05569	3.1136

Au sujet de ces eaux souterraines, nous avons tout lieu de renoncer pour toujours à la fiction communément acceptée de l'infiltration pour plusieurs des sources supérieures du lac de Titicaca, dans la Cordillère, et de leur réapparition dans la pampa de Tamarugal. L'idée en a été émise, dès une époque préscientifique, il y a plus de trois siècles, en 1550, par le célèbre historien Ciéza de Léon (*La Cronica del Peru*, p. 445); mais malheureusement pour cette supposition, les faits réels sont ceux dont nous allons parler.

L'unique déversoir du lac de Titicaca est la rivière Disaguadero (en espagnol égouttoir), dont l'eau, même à son point de départ, contient à peu près 1 gramme de sel par litre. Avec le temps, la rivière a atteint le lac peu profond de Voopo ou Aullagas, où l'eau est assez saline pour ne pas être buvable; après quoi la rivière coule encore à une courte distance et finit par se perdre dans le marais salant boueux ou Ciénaga de Coipasa. Sans aucun doute, ce marais est à l'est de la pampa, à la hauteur de Pisaga; il est marqué « Fond de Titicaca » dans la figure; mais encore est-il impossible de croire à la transformation en eau fraîche de cette eau salée par son passage de l'autre côté de la Cordillère. L'eau de la pampa de Tamarugal doit provenir d'une chute d'eau sur les pentes de la Sierra, immédiatement au-dessus de la plaine.

II

Nous nous occuperons maintenant de la structure des lits actuels du nitrate. Comme il a été dit plus haut, il n'y a pas de nitrate au-dessous de la plaine pampa; mais exactement où les premières pentes de la côte s'élèvent par échelons au-dessus de la plaine, on trouve le nitrate à une petite, mais variable distance au-dessous de la surface. La largeur de la bande varie avec la pente de la colline; elle est plus grande où la pente est moindre, et la hauteur verticale de la plus grande partie du banc paraît varier de 100 à 120 pieds au-dessus de la plaine. Il est, par conséquent, fort important de remarquer que *les bancs de nitrate suivent la pente de la pampa, et non une ligne de niveau*. Par exemple, l'extrémité septentrionale de la pampa est de quelques centaines de pieds plus haute que la partie méridionale; mais les bancs de nitrate suivent l'élévation de la colline au-dessus de la plaine dans leur étendue tout entière.

Une suite très différente de bancs repose sous la pente des collines à partir de ces couches alternatives de boue, de sable et de gravier qui ont été trouvées au-dessous du niveau de la pampa. La surface couverte de fine poussière et de petites pierres, s'étendant seulement à une profondeur de quelques pouces, est connue dans le pays sous le nom de *chuca*. Ceci semble être un mot natif, mais je n'ai pas réussi à m'assurer de sa signification. Au-dessous de la chuca vient une couche très dure de terre et de pierres presque agglomérées en un rocher compact de 1 à 2 pieds d'épaisseur, et qui porte le nom de *costra* (en espagnol, croûte). Sous cette couche est un banc de 1 à 3 pieds d'épaisseur, ordinairement de structure cristalline blanchâtre, contenant de 20 à 50 pour 100 de nitrate de soude avec un résidu formé principalement de sel commun et de matière terreuse. *Caliche* est un mot indien et peut venir probablement du mot aymara *callachi*, aviron ou écaille.

On rencontre ordinairement, passant au travers du *caliche*, une couche dure de pierre et de terre formant un ensemble compact avec des cristaux de sel. Les ouvriers espagnols appellent cette couche *congelo*, parce qu'elle est congelée ou concrétée par le sel.

Après un pied ou à peu près de cette couche, il y a finalement un banc de terre, molle, friable, *douce*, contenant quelques très petites pierres friables, connues sous le nom de *cova*. Je n'ai pas pu découvrir non plus la signification de ce mot; cependant, toute la méthode de travail du nitrate est attachée comme à un centre aux propriétés de la *cova*.

Un ouvrier, avec trois ou quatre barres de fer à pointes de trépan, appelées pour cette raison un *barretero*, se tient à la surface du terrain et taille un trou rond d'à peu près un pied de diamètre au-dessous du niveau de la *cova*. Ce trou est appelé un *tiro*, ou trou de charge pour la poudre à canon; alors un petit garçon descend en bas du trou et achève aisément de creuser dans la molle *cova*, un peu au-dessous du congelo, et de disposer une cavité ouverte appelée *taza* ou coupe. La *taza* seule est ensuite remplie d'une poudre à canon à combustion lente, faite de nitrate de soude, sur le lieu même, puis d'un tampon enfoncé dans le *tiro*, et l'on fait exploser la charge.

Le *caliche*, banc valable, est ainsi simplement soulevé et én partie brisé sans être réduit en poussière; puis une escouade d'ouvriers séparent le nitrate d'avec les parties inutiles du banc et le charrient à la manufacture ou *maquina*.

Le *caliche* varie tellement de composition qu'il est presque impossible d'en donner une analyse typique. Un échantillon très riche a donné :

	Pour 100.
Nitrate de soude	50
Chlorure de sodium	26
Sulfate de soude	6
Sulfate de magnésie	3
Insolubles	15
	100

Mais un échantillon plus moyen peut être considéré comme contenant un tiers de nitrate, un tiers de sel et un tiers de terre.

Le problème pour le manufacturier consiste à se procurer le nitrate sans le sel et la terre, et la seule base de tout le procédé repose sur le fait qu'en même temps que le sel est à peine plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, le nitrate de soude est à peu près quatre fois plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Il est d'ailleurs évident que si l'on emploie pour le lavage d'une masse saline une eau déjà saturée de sel, on ne peut plus absorber aucun excès de la matière étrangère. Le *caliche* brut est en conséquence d'abord écrasé en petits fragments, lavé à six reprises avec de l'eau chaude, travail connu sous le nom de « passing system », semblable à celui dont on fait usage pour la lixiviation des cendres de soude. Après le dernier lavage, le *caliche* prend le nom de *ripio* (refus) et est jeté de côté en un tas de débris; de son côté, l'eau chaude la plus chargée extraite du *caliche* se désigne sous le nom de *caldo* ou « bouillon ».

Le bouillon chaud coule alors pendant vingt minutes dans un bac de repos où la terre et le sel sont déposés; après quoi on le fait passer dans de grands bassins carrés peu profonds, *bateas* ou auges. En cinq jours à peu près, la plus grande partie du nitrate a été déposée presque pure au fond de la *batea*, et un liquide jaune orange, portant le nom d'*aqua vieja*, surnage le dépôt. Ce liquide est décanté, les cristaux de nitrate égouttés, transportés ensuite sur un plancher uni ou *cancha* pour sécher pendant trois semaines, après quoi on les met en sacs et ils sont prêts pour le marché.

Dans la plupart des manufactures, l'*aqua vieja* est ensuite envoyée par une pompe à la chambre de l'iode.

Un échantillon de ce liquide a donné par l'analyse :

Nitrate de soude	28
Sulfate de soude	3
Chlorure de sodium	11
Iodate	22
Sulfate de magnésie	3
Eau	33
	100

et en outre une petite quantité d'iodure de sodium qui ne peut être utilisée.

Pour séparer l'iode, on forme une pyramide avec un mélange de nitrate de soude et de poussière de charbon, on l'enflamme, et par ce moyen on produit du carbonate de soude brut. On amène alors au travers de la dissolution de ce carbonate les vapeurs de soufre en combustion, afin de produire une dissolution de sulfite acide de soude.

On verse une quantité convenable de ce dernier liquide dans l'*aqua vieja* où l'iode est ainsi précipité sous une forme impure; mais après une sublimation, il devient l'iode du commerce.

Le nitrate de soude manufacturé de la sorte contient de 95 à 96 pour 100 de nitrate pur, avec moins de 1,5 pour 100 de sel, le reste étant principalement de l'eau. Le nitrate est vendu à Liverpool environ 10 s. le quintal, et en même temps l'iode est dirigé sur Londres pour être vendu environ 3 d. l'once.

Il est impossible d'examiner un banc de nitrate de soude brut sans se demander comment il s'est produit là. Nous avons décrit les faits concernant la position relative de plusieurs bancs pour les pentes de la contrée et nous avons aussi exposé le caractère des couches adjacentes au *caliche*, mais malheureusement nous ne pouvons pas dire grand'chose de plus. De nombreuses théories ont naturellement été conçues, mais aucune n'a pu rendre compte de tous les faits, ni obtenir une adhésion générale.

La raison en est peut-être de ce que jusqu'à présent aucun géologue compétent n'a profondément examiné les bancs de nitrate dans les diverses parties de la contrée et de ce qu'on peut désirer encore un certain nombre d'observations sur le sujet. Il n'y a pas de doute que les bords de la côte et la pampa se sont élevés au-dessus de la mer à une époque comparativement récente; mais il est d'ailleurs également certain que, depuis cette élévation, le climat a présenté une époque beaucoup plus pluvieuse que dans le moment présent. Partout au-dessus de la plaine, il existe des dépôts fluviatiles desséchés et les flancs des collines sont creusés de canaux taillés par l'eau et qui ne pourraient être creusés dans les conditions actuelles des pluies.

Ceci tend à rendre douteuse l'idée que le nitrate pourrait avoir été déposé immédiatement après un soulèvement.

On doit remarquer comme un fait curieux que les pierres trouvées à la fois dans les *costra, caliche* et *congelo* sont communément anguleuses. Cependant, j'ai certainement vu, dans un terrain à nitrate, des cailloux arrondis dans toutes les formations.

On trouve toujours beaucoup de difficultés pour se rendre compte de l'existence de l'acide nitrique. L'existence dans quelques dépôts d'une couche de guano sous le *caliche* est un fait très suggestif, mais malheureusement notre connaissance des circonstances est trop limitée pour permettre aucune généralisation sur le sujet.

La présence de l'iode dans le *caliche* a été signalée souvent comme se rapportant à la décomposition des bancs de débris marins; mais il faut remarquer l'existence d'une provision notable d'iode au sein des montagnes voisines sous la forme d'iodure d'argent.

Nous ne pouvons que répéter la constatation que l'origine du nitrate de soude est jusqu'à présent inconnue.

Quelle qu'ait pu être l'origine de ces bancs, il n'y a aucun doute que leur existence est due à l'absence des pluies sur la côte occidentale de l'Amérique du Sud, et par cette raison, quelques remarques sur le climat et les vents des districts à *caliche* peuvent avoir de l'intérêt.

Tout le long de la côte, nous trouvons trois zones de climat et de vents : celle de la côte, celle de la pampa et celle de la sierra.

Iquique peut être prise comme une station typique sur la côte, et là heureusement une masse considérable de matériaux a été accumulée grâce aux travaux de la commission météorologique du Chili.

Pour parler d'une manière très générale, la température en toute saison dépasse rarement 80°-85° ou tombe au-dessous de 50° (Fahrenheit) à quelque heure que ce soit de la saison la plus froide, et, comme l'air est toujours tolérablement sec, le climat est très supportable et sain. Le vent souffle du sud au sud-ouest pendant toute l'année durant le jour; mais la nuit il vient quelquefois de la terre, d'un point quelconque situé à l'est. Bien que jamais ne souffle à Iquique rien qui ressemble à une brise, l'effet des tempêtes lointaines est souvent éprouvé sous la forme d'un ressac pesant qui arrête entièrement tout embarquement de nitrate. Les jours de tourmente ou de *bravesas*, comme on les appelle, surviennent on ne peut plus irrégulièrement, en effet, tandis qu'en certaines années, on note seulement neuf jours; en d'autres saisons, des personnes dignes de foi n'ont pas compté moins de quarante-trois jours de mauvais temps extraordinaires.

Contrairement à l'opinion courante, trois ou quatre averses faibles mais réelles tombent chaque année surtout dans les mois de juin, juillet et août, quoique ces chutes d'eau ne s'étendent pas à l'intérieur jusqu'à la pampa. L'atmosphère est ordinairement claire, mais des stratus abaissés ou des stratocumulus couvrent souvent de nuages la mer et les bords de la côte pendant la matinée; cependant, ils se dissipent à mesure que le soleil prend son empire.

Sur la pampa où toutes les *oficinas* à nitrate ont été construites, la température peut s'élever à 85° ou 90° dans les jours les plus chauds; elle peut tomber la nuit au point de congélation pendant les mois d'hiver. L'air est beaucoup plus sec que sur la côte, et quoiqu'on y puisse voir tomber de la pluie, c'est certainement une pluie accidentelle très rare. Les nuages sont plus rares sur la pampa que sur la côte; mais presque chaque nuit une brume très humide s'étend sur la plaine. C'est ce qu'on appelle du nom local de *camanchaca*, mot probablement aymara, dont je n'ai pas pu parvenir à trouver la signification. Les brouillards sont supposés par le peuple venir de la mer, mais cela n'est vrai qu'en partie. Les brumes roulent sans aucun doute de l'ouest ou du côté des bords de la mer, mais l'origine en est certainement due à la radiation locale, car les brouillards les plus denses peuvent se former sur la pampa lorsqu'il n'existe aucune trace de brume sur le bord de la mer.

Les nuits et les matinées sont ordinairement calmes sur la pampa, mais 1 heure après midi à peu près le vent s'élève du sud-ouest pour tomber au coucher du soleil. Durant la nuit, un zéphyr léger descend parfois de la Cordillère, et, si le vent vient de l'est, la *camanchaca* est immédiatement évaporée.

La sierra ou Cordillère est assez étrangement gouvernée par un système de saisons totalement différent de celui de la côte; car il pleut à torrents dans les montagnes pendant les mois d'été, décembre, janvier ou février, et l'on m'a assuré que chaque fois qu'il pleut sur la pampa la chute d'eau provient toujours de la sierra.

L'extrême sécheresse de la pampa est due à sa position géographique entre les bords de la côte où les pluies faibles se produisent en hiver et la sierra où des torrents de pluie

tombent en été; mais les chutes d'eau n'atteignent ni d'une part ni de l'autre la plaine qui, par conséquent, reste un désert.

Mes propres observations sur les vents de surface et de hauteurs suivant la longueur entière des Andes de Valparaiso à Lima, prouvent d'une manière décisive que la vieille théorie de la sécheresse des côtes occidentales de l'Amérique du Sud, due aux vents alisés de sud-est s'élevant sur les Andes et descendant ensuite comme un courant chaud et sec est entièrement fausse; en effet, j'ai trouvé tous les vents au-dessus de 10,000 pieds venus soit du nord-est, soit du nord-ouest.

La pampa est très saine, car la fièvre y est inconnue, et quoique la chaleur et l'aridité affectent parfois l'habitant et qu'une dysenterie anodine se présente elle-même quelquefois, encore est-il que les deux malaises sont très faciles à dissiper par un traitement convenable. Une seulein commodité paraît être spéciale à la pampa et aux autres districts presque sans pluie de l'Amérique du Sud. C'est celle qu'on appelle « cécité d'orge » pour les mules ou les chevaux et qui se manifeste par une excroissance blanche sur la pupille des yeux. L'absence d'une nourriture suffisamment humide est, dit-on, la cause de cette maladie, et il n'y a pas de doute qu'envoyé de temps en temps à l'époque convenable au pâturage naturel, l'animal affecté recouvre la vue plus ou moins vite.

ESSAI DES HUILES DE PALMISTE ET DE COPRA

Par Calixte Ferrier.

L'huile de palmiste est extraite de l'amande du palmier *Elæis guineensis*, celle de copra ou de coco provient du fruit du *Cocos nucifera*. Ces huiles sont l'objet d'un commerce très important. Elles sont employées, soit seules, soit associées aux huiles de sésame, d'arachide, de pavot, de coton, etc., à la fabrication du savon blanc mousseux. J'ai observé depuis longtemps que les acides gras provenant de la décomposition des huiles de copra et de palmiste, saturent une proportion de base très supérieure à celle qui est saturée par les acides gras des huiles d'olive, de colza, d'arachide, de sésame, de lin, de pavot, et par ceux que l'on extrait des graisses de toute nature.

Les huiles de copra et de palmiste forment un groupe distinct de tous les autres corps gras industriels.

Si l'on sature par la liqueur normale de potasse 10 grammes de ces divers acides gras, on emploie pour l'huile de copra, environ 23 centimètres cubes, pour l'huile de palmiste 21 centimètres cubes; tous les autres acides gras saturent de 17 à 18 centimètres cubes de liqueur normale. Je dois mentionner en passant la résine des Landes et celle d'Amérique qui, bien qu'elles soient étrangères aux acides gras, sont également employées dans la fabrication des savons. Ces résines ou colophanes sont constituées par un mélange peu variable d'acide sylvique ou pimarique ($C^{20}H^{30}O^2$) et d'acide abiétique ($C^{44}H^{64}O^5$). 10 grammes de résine saturent seulement 13 centimètres cubes de liqueur normale.

Les acides gras des huiles de palmiste et de copra peuvent être dédoublés par des cristallisations dans l'alcool, par la pression ou par une distillation fractionnée. La partie liquide a un titre un peu plus élevé que celui de la partie solide, la différence n'est que de quelques dixièmes de centimètre cube. Je compte publier prochainement une étude sur les divers acides gras, fournis par les huiles de palmiste et de copra. Si nous considérons chacune de ces huiles comme fournissant un acide gras unique, la formule de l'acide gras du palmiste et du copra est très voisine de celle de l'acide laurique ou lauro-stéarique ($C^{12}H^{24}O^2$). Quant aux acides fournis par les autres huiles, ils s'écartent peu de la formule de l'acide oléique ($C^{18}H^{34}O^2$) ou de l'acide palmitique ($C^{16}H^{32}O^2$); de là, deux groupes distincts : celui des *lauro-stéarines* et celui des *oléo-palmitines* dont les molécules respectives ont des poids sensiblement différents.

J'ai basé sur ces différences, d'ailleurs bien connues, la méthode que je vais décrire, que j'ai indiquée déjà depuis plusieurs années et qui est employée couramment dans les essais commerciaux. Je saponifie 30 grammes d'huile à essayer en l'agitant à froid avec 25 ou 30 centimètres cubes de solution de soude caustique à saturation, l'empâtage est abandonné pendant 5 ou 6 heures à la température ordinaire. Je le reprends avec 3 ou 4 centimètres cubes d'eau et, après une heure d'ébullition pendant laquelle je remplace l'eau qui s'est évaporée, je décompose le savon par un léger excès d'acide sulfurique étendu. Les acides gras sont lavés à l'ébullition avec 200 centimètres cubes d'eau, ils sont ensuite décantés, filtrés et séchés à 110°. On doit s'assurer que la décomposition des glycérides est complète en versant quelques gouttes de l'acide gras dans un tube d'essai contenant 5 ou 6 centimètres cubes d'alcool à 90°-92°, la solution doit être limpide et ne doit pas se troubler par l'addition de deux ou trois gouttes d'ammoniaque ; s'il en était autrement, il faudrait procéder à une nouvelle saponification.

La liqueur alcaline normale est à base de potasse caustique, il est bon d'y ajouter un peu de chaux éteinte et d'agiter de temps en temps le mélange. Quand on veut s'en servir, on filtre rapidement une quantité suffisante de la liqueur en évitant le contact prolongé de l'air. J'emploie comme indicateur une solution alcoolique de phtaléine à 4 ou 5 pour 100.

Je neutralise d'autre part, 60 centimètres cubes d'alcool, en y ajoutant d'abord quelques gouttes de solution phtaléique et en agitant avec une baguette trempée dans l'ammoniaque. On doit ajouter de l'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur prenne une légère couleur rosée.

Je pèse dans une très petite capsule, 10 grammes d'acides gras fondus, je les verse dans une capsule plus grande, j'y ajoute 50 ou 60 centimètres cubes d'alcool neutralisé dont je me sers en même temps pour laver la petite capsule et lui enlever les dernières traces d'acides gras, ce qu'on obtient commodément au moyen d'une pipette.

L'acide gras se dissout dans l'alcool, je chauffe à 30°-35°, j'agite avec une spatule et je fais couler d'un trait, dans la solution, 16 ou 17 centimètres cubes de liqueur normale. La couleur rouge qui se produit au premier contact des liquides disparaît par l'agitation. Je règle la distribution de la liqueur normale de manière à la faire tomber à raison d'une goutte toutes les 2 ou 3 secondes. Je réchauffe la solution d'acide gras pour la maintenir de 30° à 35°. Quand la saturation est complète, le liquide prend une légère couleur rosée ; dans cet état, une seule goutte la fait passer au carmin intense. Si la réaction n'était pas très tranchée, il faudrait en conclure que la liqueur normale est carbonatée ou que la saponification n'a pas été complète et il serait facile de corriger ces défauts.

Voici les quantités de liqueur normale nécessaires pour saturer les divers acides gras :

Palmiste	21.8	centimètres cubes.
Copra	23.6	—
Coton	18.4	—
Arachide	17.8	—
Olive	18.0	—
Sésame	17.7	—
Suif	17.6	—
Palme	18.0	—
Saindoux	17.4	—
Résine des Landes	13.2	—

Je n'ai pas la prétention de donner à ces chiffres une valeur absolue : il peut y avoir de légères variations dans le titre des liqueurs, dans les instruments de pesage et dans le volume des burettes ; mais les différences sont constantes et il suffit, pour être sûr du résultat, d'opérer toujours comparativement avec les mêmes appareils et en procédant toujours de la même manière.

La présence des acides butyrique, caprique et caproïque dans les huiles de copra et

de palmiste ne donne lieu à aucun inconvénient. Ce n'est que par des lavages exagérés qu'on arrive à abaisser très légèrement le titre des acides gras de palmiste et de copra. J'évite pourtant la saponification par la méthode Dalican, qui pourrait donner lieu à des pertes d'acides volatils et à des transformations de l'acide oléique ; mais ce n'est là qu'un surcroît de précautions ; je n'ai jamais constaté ces inconvénients.

On voit par ce qui précède que les acides de copra ont un titre plus élevé que celui des acides de palmiste. Tous les autres acides gras ont au contraire un titre très inférieur à celui de ces derniers. On pourrait donc, par un mélange des plus faibles avec les plus forts, reproduire le titre du palmiste, qui est un terme moyen. Cette fraude serait facilement découverte par un essai complémentaire basé sur une propriété bien connue des huiles de copra et de palmiste.

Ces huiles, comme on a pu le voir par la formule de leurs acides gras, ne contiennent guère que des traces d'acide oléique ou d'autres acides de la série $Cn\,Hn - 2 + O^2$. Par la distillation sèche, elles ne donnent que des proportions insignifiantes d'acides de la série oxalique, tandis que les acides gras fournis par le groupe oléo-palmitine contiennent de fortes proportions d'acides oléique, hypogéique, ricinolique, brassique, etc., et donnent à la distillation de l'acide sébacique.

On distille, à feu nu, dans un petit ballon à col court muni d'un simple tube recourbé, 40 grammes d'acides gras. On arrête la distillation lorsqu'on a obtenu 35 grammes environ de produit. On en pèse 30 grammes qui sont soumis à trois lavages consécutifs, à l'ébullition avec 100 centimètres cubes d'eau distillée pour chaque lavage. Les eaux sont réunies et réduites à 50 centimètres cubes. Quand on opère avec des huiles de palmiste ou de copra, il suffit de 2 ou trois gouttes de liqueur normale pour les neutraliser ; quand ce sont des acides gras provenant d'autres huiles, il se forme, par le refroidissement, un précipité abondant d'acide sébacique qui cristallise en aiguilles fines. On peut déterminer la proportion d'acide sébacique très exactement, soit par la liqueur normale, soit en le pesant à l'état de sébate de calcium.

Dans ce dernier cas, on sature les eaux de lavage par l'ammoniaque, jusqu'à réaction franchement alcaline, on ajoute du chlorure de calcium et après avoir agité on laisse reposer 5 ou 6 heures. Le précipité est recueilli sur un filtre, on le lave à l'eau distillée et on le sèche à l'étuve à 100° pour pouvoir le peser. La proportion d'acide sébacique trouvée par ce moyen ne peut servir que pour une détermination qualitative ; mais elle est toujours assez forte pour permettre de reconnaître un mélange frauduleux d'huile de copra et d'huiles étrangères, que la méthode acidimétrique ne permettrait pas de distinguer de l'huile de palmiste.

Dans tous ces essais acidinitriques, qui sont comme on le voit assez délicats, il faut pouvoir mesurer très exactement les plus petites quantités de liqueur normale. Il faut donc toujours opérer à la même température, à quelques degrés près, et choisir des instruments très bien divisés et très faciles à régler. La burette à tige, graduée au dixième de centième, m'a donné de très bons résultats. J'ai fait construire tout spécialement des pipettes à bout très fin, graduées sur la tige au vingtième de centimètre. La pipette pleine jusqu'au trait supérieur contient le volume exact de liqueur à employer, plus un excédent de 2 ou 3 centimètres. La graduation ne porte que sur les 3 ou 4 derniers centimètres. Avec une pipette de 25 centimètres et une de 20, on peut titrer tous les acides gras.

Il faut avoir soin de suspendre l'opération pendant une minute ou deux avant de verser les dernières gouttes de liqueur normale, pour donner le temps au liquide qui humecte les parois du tube, de descendre dans la partie inférieure. Il n'est pas tout à fait inutile de donner toutes ces indications, car j'ai vu très souvent d'excellentes méthodes contestées et définitivement rejetées à cause de certaines difficultés de manipulations qui les rendaient tout d'abord impraticables.

(A suivre.)

HUILE DE NOIX

Par Th. Bruce Warren.

(*Chemical News*, 14 juin 1889.)

Cette huile, que j'ai obtenue de la noix du *Juglans regia* en pleine maturité, possède tant d'excellentes propriétés, et spécialement pour mêler avec les couleurs des artistes et servir aux beaux ouvrages d'art, qu'on peut être surpris du petit nombre des renseignements utiles sur cette huile intéressante.

L'huile de noix est largement employée pour adultérer l'huile d'olive et pour servir de compensation à sa puissante faculté d'absorber l'iode; on la mêle avec l'oléine huileuse de lard pur, qui sert en même temps à retarder l'épaississement dû à son oxydation. Le marc laissé par l'expression de l'huile est réputé pour un emploi développé dans la manufacture du chocolat. Beaucoup de personnes, si je suis bien informé, préfèrent, dit-on, l'huile de noix à l'huile d'olive pour les emplois culinaires.

La valeur de cette huile pour les travaux extérieurs m'a été signalée par un ami qui en a fait usage pour peindre les vérandas et les jalousies de sa propriété (près de Côme, en Italie), depuis déjà vingt années, et qui n'ont pas eu, depuis, besoin d'une nouvelle couche. Dans cette contrée, du reste, l'huile de noix est facilement à la portée de tous les peintres, en général, et je ne crois pas que l'huile pure doive être cherchée comme un article de commerce, même sur une petite échelle.

Je m'occupais de l'étude de cette huile et d'autres employées comme adultérants de l'huile d'olive, et je fus obligé de les préparer afin d'être sûr de me les procurer dans un état certain au point de vue de la pureté.

Les noix avaient été cueillies dans l'automne de 1887 et conservées dans une chambre où l'atmosphère était bien sèche jusqu'au mois de mars suivant; les amandes s'étaient vidées et avaient pris un goût désagréable, âcre, si ordinaire pour l'huile d'olive vieillie dans laquelle on a mis de l'huile de noix comme adultérant.

Les huiles les plus oxydées, en particulier l'huile de graine de coton, présentent une âcreté de goût toute semblable; mais l'huile de noix présente en outre un accroissement de viscosité non douteux. Les noix étaient ouvertes et les amandes ont été jetées dans de l'eau chaude pour faire tomber leur épiderme; elles furent ensuite frottées vivement dans une toile grossière pour arriver à les blanchir. Ainsi décortiquées, on les essuya pour les bien sécher et on les transforma dans un mortier de marbre en une pâte molle. On mit cette pâte d'abord en digestion dans le CS^2, puis on la plaça dans un percolateur, où elle fut épuisée par le même dissolvant qu'on fit ensuite évaporer.

Le rendement en huile fut petit; mais probablement si les noix avaient été laissées jusqu'à leur pleine maturité sur les arbres avant de les faire tomber, le rendement eût été beaucoup plus grand. Il n'existe aucune raison de douter que l'oxydation a rendu l'huile partiellement insoluble. Les amandes décortiquées ont donné une huile parfaitement douce, inodore et presque sans couleur; elle devient encore plus incolore en s'épaississant rapidement, reste transparente sous une pellicule ou une peau parfaitement élastique et ne durcissant pas ni ne se fendillant aisément avec l'âge. Ces propriétés sont de la plus grande valeur pour l'art de la peinture en ce qu'elles conservent la pureté des teintes et la fraîcheur des colorations.

Le chlorure de soufre donne un produit parfaitement blanc avec l'huile récente; mais lorsqu'elle est oxydée, le produit est d'une couleur brune très foncée, presque noire.

L'absorption de l'iode par l'huile récente ainsi obtenue est très grande, mais diminue rapidement par l'oxydation, ou, ce qui revient au même, l'insufflation. On a reconnu un fait curieux relatif à l'oxydation de cette huile ou des huiles analogues. Lorsqu'on mêle une huile avec l'huile de lard, l'huile d'olive ou l'huile de spermaceti, elle

devient épaisse par l'oxydation, mais elle est parfaitement soluble. On emploie les mélanges de ce genre sur une grande échelle pour le tissage ou le peignage.

Des échantillons commerciaux d'huile de graine de lin, lorsqu'on les fait refroidir, ont la puissance d'absorber beaucoup plus d'iode, probablement par la même cause.

Les huiles extraites par CS^2 ont une puissance d'absorption beaucoup plus grande que les mêmes huiles extraites par pression, surtout à chaud.

ACIDE GYMNEMIQUE

(*Chemical News*, 5 avril 1889.)

Par David Hooper.

Il y a plusieurs années déjà, M. Edgeworth a découvert dans les feuilles du *Gymnema sylvestre*, la propriété particulière de détruire le pouvoir de la langue d'apprécier la saveur des substances douces. Dans les dernières parties de 1887, sir Grant Duff, alors gouverneur de Madras, prit de l'intérêt lui-même au sujet, et m'envoya de ses cultures de Grundy-Parc une provision de feuilles pour en faire l'étude. On avait déjà publié (1) un mémoire contenant les résultats d'un examen chimique, et aujourd'hui on envoie quelques notes, relatives à la chimie du principe possédant cette propriété singulière découverte à l'époque.

L'acide gymnemique existe dans les feuilles sous la forme de sel de potasse, et la meilleure manière de l'obtenir est de traiter la solution aqueuse de l'extrait alcoolique, par un acide minéral, de laver le précipité et de le faire sécher dans un courant d'air chaud ou dans un dessiccateur.

L'acide est une substance résineuse noire brillante, d'une couleur verdâtre lorsqu'elle a été réduite en poussière. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool (avec réaction acide) dans l'éther, le benzol et le chloroforme, légèrement dans l'alcool amylique et le bisulfure de carbone.

Avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, elle donne des solutions d'un beau rouge, avec une mousse de couleur rouge. Ces solutions sont précipitées par les acides.

Elle se dissout dans les acides sulfurique et nitrique concentrés avec une couleur rouge intense, et, des deux dissolutions, elle est précipitée par l'eau comme d'un simple mélange. Le contact prolongé avec l'acide nitrique donne un composé nitreux soluble ou un produit soluble dans l'eau.

Elle fond à 60° centigrades environ en un liquide noir de consistance épaisse; au-dessus de 100°, elle donne des fumées créosotiques, et à une plus haute température elle brûle avec une flamme brillante, et ne laisse pas de cendre.

Elle est précipitée en une masse floconneuse grise par l'acétate de plomb, et son sel de plomb peut être décomposé par le sulfure d'hydrogène en présence de l'alcool.

Elle est précipitée, en outre, par le chlorure ferrique, le nitrate d'argent, les sels de baryum et de calcium, mais non par le tanin, l'acide picrique ou la solution de gélatine.

Elle forme des sels insolubles avec les alcaloïdes, et cela rend compte de sa faculté de masquer la saveur de la quinine et d'autres substances amères.

L'acide séché à 100° centigrades a été soumis à la combustion par l'oxyde de cuivre.

(*a*)	0.2152 gr. ont donné.....................		0.4807	CO^2
		et	0.1706	HO
(*b*)	0.273 gr. ont donné.....................		0.6080	CO^2
		et	0.2215	HO

(1) *Nature* et *Pharm. Journ.*, avril 1887.

De ces expériences on peut déduire la formule empirique $C^{32}H^{55}O^{12}$. Le calcul de ces éléments, d'après la formule, présente une correspondance parfaite avec le pourcentage trouvé.

	(a)	(b)	Moyenne.	Calcul : $C^{32}H^{55}O^{12}$
C..........	60.92	60.55	60.73	60.85
H..........	8.80	8.61	8.61	8.71
O..........	30.28	30.84	30.56	30.44
	100.00	100.00	100.00	100.00

Le sel d'argent de l'acide gymnemique est une poudre noire brillante ; il a donné 14.02 pour 100 de métal par la combustion. Théorie pour $C^{32}H^{54}O^{12}Ag$: 14.63 pour 100 d'argent métallique.

Le gymnemate de plomb est insoluble dans l'acide acétique et forme une poudre noire incristallisable. Une partie pesée du sel desséché a donné 15.19 pour 100 d'oxyde de plomb. Le calcul pour $(C^{32}H^{54}O^{12})^2 Pb''$ demande 15.20 d'oxyde de plomb.

Il est ainsi démontré que l'acide gymnemique est un acide monoatomique, d'après les compositions de ses sels de plomb et d'argent, et que le poids moléculaire 631 s'accorde avec sa puissance de saturation à l'égard des alcalis.

On a trouvé par expérience que 0 gr. 631 d'acide traité par une solution centinormale de soude caustique n'a pas présenté la couleur rouge avec la phénolphtaléine jusqu'à l'addition de 0.040 gr. de NaHO, seule suffisante.

Je n'ai pas réussi à extraire l'acide de ses sels dans un état même approché de la condition cristalline, ces sels et l'acide se dessèchent comme l'acide tannique et les tannates. Le gymnemate d'ammoniaque présente mieux que les autres sels les caractères de la substance.

L'acide est un glucoside. Après une ébullition d'à peu près une heure avec l'acide hydrochlorique étendu, une masse résineuse de couleur foncée, dénuée de la propriété particulière aux feuilles de gymnema, se sépare et la liqueur contient un corps qui réduit aisément la solution de Fehling.

L'acide gymnemique existe dans d'autres espèces de *Gymnema* en dehors du *Sylvestre*. Le *G. Hirsuta* en contient une quantité considérable et le *G. Montanum* en offre, mais en proportion moindre, aussi dans les feuilles.

Détermination de l'alcali libre dans le savon.

Par A. Wilson.

(*Chemical News*, 25 janvier 1888.)

Le savon fait par le procédé dit « à froid », peut contenir à la fois de l'alcali caustique et de la graisse ou de l'huile libre. Lorsqu'un savon de ce genre est dissous dans l'alcool pour mesurer l'alcali libre, par titration avec l'acide au dixième et la phénolphtaléine, l'alcali libre saponifie immédiatement les glycérides libres de la manière ordinaire. Par conséquent, un savon dans lequel on trouve par l'analyse qualitative un peu d'alcali caustique libre, n'en offrira plus après le traitement par l'alcool. D'après cela, l'auteur préfère évaluer l'alcali total par titration avec l'acide normal et le méthyl-orange, puis dans une autre portion l'alcali employé à neutraliser les acides gras séparés du savon. Ni silicate, ni carbonate, ni borate ne peuvent naturellement vicier les résultats, mais ils peuvent être mesurés avec précision, s'il est nécessaire, par d'autres moyens.

THÉORIE NOUVELLE DE LA DOUBLE RÉFRACTION ELLIPTIQUE DU QUARTZ

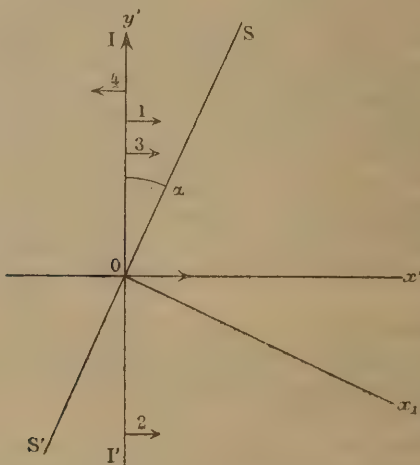
Par M. G. QUESNEVILLE, docteur ès sciences.

DEUXIÈME PARTIE (*Suite*) (1).

VII

CRISTAL DEXTROGYRE ET LUMIÈRE CIRCULAIRE CONVERGENTE. — LUMIÈRE INCIDENTE POLARISÉE CIRCULAIREMENT A DROITE.

Soit I I′ la section principale de la lame déterminée dans le cristal par le plan d'incidence et S S′ celle de l'analyseur.



En négligeant toujours les phénomènes de réflexion et supposant le rayon incident peu écarté de l'axe, l'équation du mouvement vibratoire circulaire droit peut être représenté en prenant pour axes de coordonnées la section principale et une droite perpendiculaire, par :

$$x' = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \omega t$$

$$y' = \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \omega t.$$

Si le cristal ne possédait le pouvoir rotatoire, on aurait deux véritables rayons polarisés rectilignement, ordinaire x' et extraordinaire y, qui, à la sortie, présenteraient une différence de phase $\frac{\varpi}{2} + d$, d représentant la différence de phase due à l'inégalité des vitesses de propagation des deux rayons dans le cristal.

Si le cristal possède le pouvoir rotatoire dans la propre théorie d'Airy aussi bien que dans la nôtre, qui sont identiques dans ces cas particuliers, x' doit être remplacé par un rayon elliptique droit et un rayon elliptique gauche; de même y'. Donc on a *quatre rayons elliptiques*. Les deux premiers sont *ordinaires* et les deux autres *extraordinaires*. Par suite, les vitesses de propagation de deux rayons elliptiques de même sens rotatoire sont inégales, puisqu'elles n'ont pas la même direction dans l'espace,

(1) Voir *Moniteur scientifique*, juillet 1889.

comme nous l'avons vu précédemment. Donc les quatre rayons ne peuvent se réduire à deux, comme on le fait dans la théorie actuelle d'Airy, qui admet que le rayon circulaire incident se dédouble dans ses deux rayons elliptiques droit et gauche, le premier ordinaire, le second extraordinaire, et qui admet que l'on a à l'entrée (k' compris entre 1 et 0) pour le quartz avec nos formules :

$$\xi = m \sin(\omega t + \mu), \qquad \xi' = n \sin(\omega t + \nu)$$
$$\eta = k m \cos(\omega t + \mu) \qquad \eta' = - k' n \cos(\omega t + \nu),$$

absolument comme lorsque le rayon incident est polarisé rectilignement. Il semble que ces deux rayons elliptiques soient le moule dans lequel tous les mouvements vibratoires incidents doivent venir prendre leur empreinte dans la théorie d'Airy.

Nous aurons, par suite, à l'entrée, au lieu de x' et y' (la figure précédente convenant à l'époque $t = o$) :

Ordinaires.

$x')$ 1 $$\xi = m \sin \omega t \qquad \eta = k m \cos \omega t$$ 2 $$\xi' = n \sin \omega t \qquad \eta' = - k' n \cos \omega t.$$

Extraordinaires.

$y')$ 3 $$\xi_1 = m' \sin \omega t \qquad \eta_1 = k_1 m' \cos \omega t$$ 4 $$\xi_1' = - n' \sin \omega t \qquad \eta'_1 = k'_1 n' \cos \omega t,$$

avec les équations de condition :

$$x' = \xi + \xi' \qquad 0 = \xi_1 + \xi'_1$$
$$0 = \eta + \eta' \qquad y' = \eta_1 + \eta'_1,$$

savoir :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} = m + n \qquad 0 = m' - n'$$
$$0 = k m - k' n \qquad \frac{1}{\sqrt{2}} = k_1 m' + k'_1 n',$$

d'où :

$$m = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k'}{k + k'}, \qquad n = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k}{k + k'}, \qquad m' = n' \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{k_1 + k'_1}.$$

Par suite, les équations seront, à la sortie :

Ordinaires.

1 $$\xi = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k'}{k + k'} \sin(\omega t - \delta) \qquad \eta = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k k'}{k + k'} \cos(\omega t - \delta)$$

2 $$\xi' = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k}{k + k'} \sin(\omega t - \gamma) \qquad \eta' = - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k k'}{k + k'} \cos(\omega t - \gamma).$$

Extraordinaires.

3 $$\xi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{k_1 + k'_1} \sin(\omega t - \delta') \qquad \eta_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k_1}{k_1 + k'_1} \cos(\omega t - \delta')$$

4 $$\xi'_1 = - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{k_1 + k'_1} \sin(\omega t - \gamma') \qquad \eta'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k'_1}{k_1 + k'_1} \cos(\omega t - \gamma').$$

Si l'on suppose $k_1 = k$, $k'_1 = k'$, $k k' = 1$, et que l'on admette encore que $\delta = \delta'$, $\gamma = \gamma'$, on aura (k' étant compris entre 1 et 0) :

$$\xi + \xi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k'(1 + k')}{1 + k'^2} \sin(\omega t - \delta) \qquad \xi' + \xi'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(1 - k')}{1 + k'^2} \sin(\omega - \gamma)$$

$$\eta + \eta_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(1 + k')}{1 + k'^2} \cos(\omega t - \delta) \qquad \eta' + \eta'_1 = - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k'(1 - k')}{1 + k'^2} \cos(\omega t - \gamma).$$

Ce sont les deux rayons elliptiques d'Airy, tels qu'ils ont été donnés par cet illustre physicien, et ultérieurement par tous les auteurs. Le premier étant le rayon elliptique *ordinaire*, le second le rayon elliptique *extraordinaire*. Or l'on voit qu'aucun de ces rayons n'est ni ordinaire ni extraordinaire, attendu que, même dans la propre théorie d'Airy, qui coïncide avec la nôtre dans ces cas particuliers, le rayon x' devra être remplacé par 1 et 2, et le rayon y' par 3 et 4. Que, suivant l'axe du cristal seulement, les ondes ordinaire et extraordinaire ayant la même vitesse de propagation, on a simultanément :

$$k=1, \qquad \delta=\delta', \qquad \gamma=\gamma',$$

d'où :

$$\xi+\xi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}\sin(\omega t-\delta)$$

$$\eta+\eta_1=\frac{1}{\sqrt{2}}\cos(\omega t-\delta),$$

c'est-à-dire que l'on a un rayon circulaire de même amplitude et de même sens rotatoire que le rayon incident. Donc, même dans la théorie d'Airy, les quatre rayons 1, 2, 3, 4, doivent exister, comme du reste nous l'avons démontré au paragraphe IV.

Si l'on remplace k par $\frac{1}{k'}$, en faisant toujours $k_1=k$, $k'_1=k'$, on pourra mettre finalement les équations des rayons à la sortie sous la forme suivante, k' étant compris entre 1 et 0 pour le quartz :

Rayons ordinaires.

$$1 \quad \begin{cases} \xi=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{k'^2}{1+k'^2}\sin(\omega t-\delta) \\ \eta=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{k'}{1+k'^2}\cos(\omega t-\delta) \end{cases} \qquad 2 \quad \begin{cases} \xi'=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{1+k'^2}\sin(\omega t-\gamma) \\ \eta'=-\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{k'}{1+k'^2}\cos(\omega t-\gamma). \end{cases}$$

Rayons extraordinaires.

$$3 \quad \begin{cases} \xi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{k'}{1+k'^2}\sin(\omega t-\delta') \\ \eta_1=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{1+k'^2}\cos(\omega t-\delta') \end{cases} \qquad 4 \quad \begin{cases} \xi'_1=-\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{k'}{1+k'^2}\sin(\omega t-\gamma') \\ \eta'_1=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{k'^2}{1+k'^2}\cos(\omega t-\gamma'). \end{cases}$$

Calcul des intensités des images dans l'analyseur.

Si l'on se reporte à la figure précédente, α désignant l'angle de la section principale de l'analyseur avec celle de la lame, on voit que l'on aura, suivant ox_1 :

$$x_1=\cos\alpha\,\Sigma\xi-\sin\alpha\,\Sigma\eta,$$

suivant oy_1 :

$$y_1=\sin\alpha\,\Sigma\xi+\cos\alpha\,\Sigma\eta.$$

On aura donc en faisant pour abréger $\omega t=\theta$:

$$\sqrt{2}(1+k'^2)x_1=\cos\alpha\left[k'^2\sin(\theta-\delta)+\sin(\theta-\gamma)\right]+k'\cos\alpha\left[\sin(\theta-\delta')-\sin(\theta-\gamma')\right]$$
$$-k'\sin\alpha\left[\cos(\theta-\delta)-\cos(\theta-\gamma)\right]-\sin\alpha\left[\cos(\theta-\delta')+k'^2\cos(\theta-\gamma')\right].$$

Or

$$2\left(k'^2\sin(\theta-\delta)+\sin(\theta-\gamma)\right)=-(1-k'^2)\left[\sin(\theta-\delta)-\sin(\theta-\gamma)\right]$$
$$+(1+k'^2)\left[\sin(\theta-\delta)+\sin(\theta-\gamma)\right]$$

$$2\left(\cos(\theta-\delta')+k'^2\cos(\theta-\gamma')\right)=+(1-k'^2)\left[\cos(\theta-\delta')-\cos(\theta-\gamma')\right]$$
$$+(1+k'^2)\left[\cos(\theta-\delta')+\cos(\theta-\gamma')\right].$$

Si l'on pose le cristal étant dextrogyre :

$$\frac{\gamma-\delta}{2}=R, \qquad \frac{\gamma'-\delta'}{2}=R',$$

$$\frac{\gamma+\delta}{2}=\Delta, \qquad \frac{\gamma'+\delta'}{2}=\Delta',$$

on aura :

$$\begin{aligned}
\cos(\theta-\delta')+\cos(\theta-\gamma') &= +2\sin\theta\sin\Delta'\cos R'+2\cos\theta\cos\Delta'\cos R'\\
\cos(\theta-\delta')-\cos(\theta-\gamma') &= -2\sin\theta\cos\Delta'\sin R'+2\cos\theta\sin\Delta'\sin R'\\
\cos(\theta-\delta)-\cos(\theta-\gamma) &= -2\sin\theta\cos\Delta\sin R+2\cos\theta\sin\Delta\sin R\\
\sin(\theta-\delta')-\sin(\theta-\gamma') &= +2\sin\theta\sin\Delta'\sin R'+2\cos\theta\cos\Delta'\sin R'\\
\sin(\theta-\delta)-\sin(\theta-\gamma) &= +2\sin\theta\sin\Delta\sin R+2\cos\theta\cos\Delta\sin R\\
\sin(\theta-\delta)+\sin(\theta-\gamma) &= +2\sin\theta\cos\Delta\cos R-2\cos\theta\sin\Delta\cos R
\end{aligned}$$

Par suite, il viendra, sachant que $R'=R$ d'après les recherches de Jamin :

$$\begin{aligned}
\sqrt{2}\,(1+k'^2)\,x_1 = &-\cos\alpha\,(1-k'^2)\left[\sin\Delta\sin\theta+\cos\Delta\cos\theta\right]\sin R\\
&+\cos\alpha\,(1+k'^2)\left[\cos\Delta\sin\theta-\sin\Delta\cos\theta\right]\cos R\\
&+2k'\cos\alpha\left[\sin\Delta'\sin\theta+\cos\Delta'\cos\theta\right]\sin R'\\
&+2k'\sin\alpha\left[\cos\Delta\sin\theta-\sin\Delta\cos\theta\right]\sin R\\
&+\sin\alpha\,(1-k'^2)\left[\cos\Delta'\sin\theta-\sin\Delta'\cos\theta\right]\sin R'\\
&-\sin\alpha\,(1+k'^2)\left[\sin\Delta'\sin\theta+\cos\Delta'\cos\theta\right]\cos R'.
\end{aligned}$$

qui revient à :

$$\begin{aligned}
\sqrt{2}\,x_1 = \sin\theta &\left\{\begin{aligned}&-\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\left[\sin\Delta\cos\alpha-\sin\alpha\cos\Delta'\right]\\ &+\frac{2k'}{1+k'^2}\left[\sin\Delta'\cos\alpha+\cos\Delta\sin\alpha\right]\sin R\\ &+\left[\cos\Delta\cos\alpha-\sin\Delta'\sin\alpha\right]\cos R\end{aligned}\right\}\\
+\cos\theta &\left\{\begin{aligned}&-\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\left[\cos\Delta\cos\alpha+\sin\Delta'\sin\alpha\right]\\ &+\frac{2k'}{1+k'^2}\left[\cos\Delta'\cos\alpha-\sin\Delta\sin\alpha\right]\sin R\\ &-\left[\sin\Delta\cos\alpha+\cos\Delta'\sin\alpha\right]\cos R.\end{aligned}\right\}
\end{aligned}$$

On aura, par suite, en désignant par A la première accolade et par B la seconde, pour l'intensité lumineuse :

$$O=\frac{1}{2}(A^2+B^2).$$

Si l'on se rappelle que $2\,\Delta_0$ désigne la différence $\Delta-\Delta'$, savoir $2\,\Delta_0=\frac{\gamma+\delta}{2}-\frac{\gamma'+\delta'}{2}$, il viendra pour la somme des carrés (A^2+B^2), en simplifiant :

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2\sin^2 R\left[\cos^2\alpha+\sin^2\alpha-2\sin\alpha\cos\alpha\sin 2\Delta_0\right]\\
&+\frac{4k'^2}{(1+k'^2)^2}\sin^2 R\left[\cos^2\alpha+\sin^2\alpha-2\sin\alpha\cos\alpha\sin 2\Delta_0\right]\\
&+\cos^2 R\left[\cos^2\alpha+\sin^2\alpha+2\sin\alpha\cos\alpha\sin 2\Delta_0\right]\\
&-2\,\frac{2k'(1-k'^2)}{(1+k'^2)^2}\sin^2 R\left[\cos^2\alpha-\sin^2\alpha\right]\cos 2\Delta_0
\end{aligned}$$

$$+2\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\cos R\left[2\sin\alpha\cos\alpha\right]\cos 2\Delta_0$$

$$-2\frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\cos R\left[\cos^2\alpha-\sin^2\alpha\right]\sin 2\Delta_0.$$

Si l'on ordonne par rapport à Δ_0, on aura, en se rappelant que :

$$\frac{4k'^2}{(1+k'^2)^2}+\left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2=1$$

$$O=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sin 2\Delta_0\left\{\sin 2\alpha(\cos^2 R-\sin^2 R)-\frac{2k'}{1+k'^2}\sin 2R(\cos^2\alpha-\sin^2\alpha)\right\}$$

$$-\quad\cos 2\Delta_0\left\{\frac{k'(1-k'^2)}{(1+k'^2)^2}(1-\cos 2R)(\cos^2\alpha-\sin^2\alpha)-\frac{1}{2}\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin 2R\sin 2\alpha\right\}$$

d'où finalement, en simplifiant :

$$O=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sin 2\Delta_0\left\{\sin 2\alpha\cos 2R-\frac{2k'}{1+k'^2}\cos 2\alpha\sin 2R\right\}$$

10)

$$-\quad\cos 2\Delta_0\left\{\frac{k'(1-k'^2)}{(1+k'^2)^2}\cos 2\alpha(1-\cos 2R)-\frac{1}{2}\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin 2\alpha\sin 2R\right\}.$$

Le calcul de l'intensité lumineuse de l'image extraordinaire se fera facilement, puisque l'on passe de x_1 à y_1 en changeant α en $\alpha-\frac{\varpi}{2}$; par suite de O à E en changeant $\sin 2\alpha$ en $-\sin 2\alpha$ et $\cos 2\alpha$ en $-\cos 2\alpha$, d'où :

$$E=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\sin 2\Delta_0\left\{\sin 2\alpha\cos 2R-\frac{2k'}{1+k'^2}\cos 2\alpha\sin 2R\right\}$$

11)

$$+\frac{1}{2}\cos 2\Delta_0\left\{\frac{k'(1-k'^2)}{(1+k'^2)}\cos 2\alpha(1-\cos 2R)-\frac{1}{2}\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin 2\alpha\sin 2R\right\}.$$

On voit donc encore que l'on a ici :

$$O+E=1,$$

c'est-à-dire que l'on satisfait à la condition expérimentale.

Telles sont les expressions des intensités lumineuses des images ordinaire et extraordinaire. Si l'on avait traité le problème comme Airy et tous les physiciens l'ont fait jusqu'ici, en supposant deux seuls rayons elliptiques, savoir en faisant $\gamma=\gamma'$, $\delta=\delta'$, d'où $\Delta_0=o$, on aurait eu :

(A')

$$O=\frac{1}{2}-\frac{k'(1-k'^2)}{(1+k'^2)^2}\cos 2\alpha(1-\cos 2R)+\frac{1}{2}\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin 2\alpha\sin 2R$$

$$E=\frac{1}{2}+\frac{k'(1-k'^2)}{(1+k'^2)^2}\cos 2\alpha(1-\cos 2R)-\frac{1}{2}\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin 2\alpha\sin 2R.$$

Il est facile de vérifier que ces expressions sont précisément celles que l'on rencontre dans Verdet (*Opt.*, t. 2, p. 256) et dans Neumann revu par Dorn (*Opt.*, p. 261).

Pour un cristal dextrogyre et une lumière incidente polarisée à droite, nous avons pris, comme dans Neumann, la section principale de la lame verticalement, et dans nos formules pour le quartz, k' est une quantité comprise entre 1 et 0 comme dans Neumann x_1 Si donc on fait cette substitution, on trouve l'expression même donnée par Neumann pour l'image extraordinaire. Dans Verdet, la section principale de la lame est prise horizontalement. Il en résulte que l'expression lumineuse qu'il calcule ordi-

nairement n'est autre que l'image extraordinaire de Neumann et de nos formules, sachant en outre que dans les formules de Verdet k est une quantité comprise entre 1 et 0 comme $\varkappa_1$ dans les formules de Neumann et k' dans nos formules.

Voyons les formules limites à la périphérie et sur la plage centrale.

Périphérie (k' très petit).

La formule générale devient, en remplaçant comme toujours dans ce cas :

$$\left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2 \qquad \text{par} \qquad 1-\left(\frac{2k'}{1+k'^2}\right)^2,$$

$$O=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sin 2\alpha(\sin 2\Delta_0 \cos 2R - \cos 2\Delta_0 \sin 2R) + k' f_1,$$

d'où :

(10 *bis*)
$$O=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sin 2\alpha \sin 2(R+\Delta_0) + k' f_1$$

$$E=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\sin 2\alpha \sin 2(R+\Delta_0) - k' f_1.$$

Enfin à la limite $k'=o$, on retombe sur les formules ordinaires de la polarisation chromatique dans la lumière circulaire.

Plage centrale (k' voisin de l'unité).

On remplace dans ce cas :

$$\frac{2k'}{1+k'^2} \qquad \text{par} \qquad 1-\frac{1}{2}\frac{1-k'^2}{1+k'^2}.$$

Par suite, la formule générale s'écrira :

$$O=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sin 2\Delta_0(\cos 2R \sin 2\alpha - \sin 2R \cos 2\alpha) + \frac{1-k'^2}{1+k'^2} f_2,$$

d'où :

(11 *bis*)
$$O=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sin 2\Delta_0 \sin 2(\alpha - R) + \frac{1-k'^2}{1+k'^2} f_2$$

$$E=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\sin 2\Delta_0 \sin 2(\alpha - R) - \frac{1-k'^2}{1+k'^2} f_2.$$

On voit, au contraire, que les formules d'Airy (A') donnent, quand k' est très voisin de l'unité :

$$O=\frac{1}{2}+\frac{1-k'^2}{1+k'^2} f_2,$$

c'est-à-dire qu'elles sont impuissantes à rendre compte du phénomène sur la plage centrale, lorsque k' est assez voisin de l'unité, pour que l'expression $\frac{1-k'^2}{1+k'^2} f_2$ soit négligeable. Nos formules se réduisent alors sur la plage centrale $\Delta_0 > o$ à :

$$O=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sin 2\Delta_0 \sin 2(\alpha - R)$$

$$E=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\sin 2\Delta_0 \sin 2(\alpha - R).$$

Ce n'est que pour les rayons dirigés suivant l'axe même du cristal que l'on a simultanément $\Delta_0=o$, $k'=1$, et par suite que :

$$O=\frac{1}{2}, \qquad E=\frac{1}{2};$$

c'est-à-dire que l'on a une tache centrale incolore. Mais dès que l'on s'écarte un peu de l'axe, Δ_0 cessant d'être nul dans notre théorie, tandis qu'il l'est dans tous les cas dans la théorie d'Airy, les phénomènes de chromatisme reparaissent avec la lumière blanche incidente.

Voyons de quelle nature sont ces phénomènes de chromatisme, si nous remarquons que :

$$\sin 2(\alpha - R) = \left[\sin(\alpha - R) + \cos(\alpha - R)\right]^2 - \left[\sin^2(\alpha - R) + \cos^2(\alpha - R)\right].$$

Dans le cas de lumière blanche incidente, Δ_0 pouvant être considéré comme négligeable quant à la coloration sur la plage centrale par suite de la petitesse de ses valeurs, de même $\frac{1-k'^2}{1+k'^2} f_2$, k' étant voisin de l'unité, nous aurons :

$$O = \frac{1}{2}\left(1 - \sin 2\Delta_0\right) + \frac{1}{2}\sin 2\Delta_0 \Sigma\left[\sin(\alpha - R) + \cos(\alpha - R)\right]^2 + \frac{1-k'^2}{1+k'^2} f_2$$

$$E = \frac{1}{2}\left(1 + \sin 2\Delta_0\right) - \frac{1}{2}\sin 2\Delta_0 \Sigma\left[\sin(\alpha - R) + \cos(\alpha - R)\right]^2 - \frac{1-k'^2}{1+k'^2} f_2.$$

On voit donc que sur la plage centrale nous aurons des termes correspondant à de la lumière sensiblement blanche, savoir :

$$\frac{1}{2}\left(1 - \sin 2\Delta_0\right) + \frac{1-k'^2}{1+k'^2} f_2 ,$$

et des termes correspondant à de la couleur :

$$\Sigma\left[\sin(\alpha - R) + \cos(\alpha - R)\right]^2$$

Or on voit l'analogie de la formule donnant la coloration sur la plage centrale dans la lumière circulaire convergente avec ce qu'elle est dans la lumière parallèle et polarisée rectilignement. Dans ce dernier cas, elle est représentée par les formules de Biot :

$$\Sigma \cos^2(\alpha - R_0) \qquad \text{ou} \qquad \Sigma \sin^2(\alpha - R_0).$$

On voit que, dans l'un et l'autre cas, on est en présence d'un corps possédant le pouvoir rotatoire, et que la coloration sera fonction des valeurs relatives de α et R, R se rapprochant d'autant plus de la valeur R_0 que les rayons sont plus rapprochés de l'axe.

Dans la théorie d'Airy, la coloration tient uniquement à l'existence de termes fonctions de la longueur d'onde et multipliés par $\frac{1-k'^2}{1+k'^2}$. Par conséquent, rien qui rappelle que l'on est en présence d'un corps taillé perpendiculairement à l'axe, plutôt que d'un cristal parallèle à l'axe.

Les termes qui donnent la coloration dans notre théorie étant multipliés par le facteur $\sin \Delta_0$, et celui-ci d'autant plus petit que l'on sera plus rapproché de l'axe, on voit pourquoi la partie voisine de l'axe est blanche.

Courbes isochromatiques. — Spirales quadratiques.

Examinons d'abord ces courbes sur la *plage centrale*, k' voisin de l'unité.

Les formules auxquelles nous sommes arrivé sont, dans la lumière, homogène sur la *plage centrale :*

$$O = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sin 2\Delta_0 \sin 2(\alpha - R) + \frac{1-k'^2}{1+k'^2} f_2$$

$$E = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sin 2\Delta_0 \sin 2(\alpha - R) - \frac{1-k'^2}{1+k'^2} f_2.$$

Pour avoir la forme de ces courbes, il suffira d'écrire que l'intensité est nulle le long d'une de ces courbes, savoir pour l'image extraordinaire, en négligeant les termes en $\frac{1-k'^2}{1+k'^2}$;

$$E = 0,$$

d'où :

$$1 = \sin 2\,\Delta_0 \sin 2\,(\alpha - R)\ ,$$

équation qui peut s'écrire :

$$\sin^2(\Delta_0 + R - \alpha) + \cos^2(\Delta_0 + \alpha - R) = 0\ ,$$

d'où :

$$\Delta_0 + R - \alpha = N\varpi \qquad \Delta_0 + \alpha - R = (2N+1)\frac{\varpi}{2}$$

Si l'on se rappelle que :

$$R + \Delta_0 = R_0 + \frac{h}{2}\nu^2$$

la première relation donnera :

$$h\nu^2 = 2\,(\alpha - R_0) + 2N\varpi\ ,$$

équation d'une spirale, mais pour laquelle le rayon recteur ν, d'après les conditions mêmes du problème, ne saurait être considéré comme s'éloignant sensiblement du centre.

Périphérie (k' voisin de o).

Les formules à la *périphérie* sont :

$$O = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sin 2\,\alpha \sin 2\,(R + \Delta_0) + k' f_1$$

$$E = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sin 2\,\alpha \sin 2\,(R + \Delta_0) - k' f_1.$$

Dans l'image extraordinaire le long d'une courbe isochromatique, l'intensité sera constante et nulle si l'on considère une ligne noire, d'où, en négligeant k' très petit, pour l'équation de condition :

$$1 = \sin 2\,\alpha \sin 2\,(R + \Delta_0)$$

qui exige que l'on ait :

$$\sin 2\,\alpha = 1\ , \qquad \sin 2\,(R + \Delta_0) = 1$$

car autrement le produit serait < 1. Par conséquent :

$$2\,\alpha = (2k+1)\frac{\varpi}{2}, \qquad 2\,(R + \Delta_0) = (2k + 1 + 4N)\frac{\varpi}{2};$$

par suite :

$$R + \Delta_0 = \alpha + N\varpi.$$

Par conséquent, l'équation des lignes isochromatiques à la périphérie sera, en remplaçant $R + \Delta_0$ par sa valeur :

$$h\nu^2 = 2\,(\alpha - R_0) + 2N\varpi\ ,$$

équation identique à celle trouvée sur la plage centrale.

Donc, puisque l'on trouve la même équation au centre et à la périphérie pour exprimer une courbe isochromatique, il est bien clair que cette équation représente celle de la courbe du centre à la périphérie. Nous retrouvons donc les spirales quadratiques d'Airy dans la lumière circulaire et convergente.

VIII

LUMIÈRE CONVERGENTE POLARISÉE ELLIPTIQUEMENT.

Cristal dextrogyre et lumière incidente elliptique droite.

Le rayon incident étant

$$x = a \sin \omega t$$
$$y = b \cos \omega t,$$

nous suivrons la même marche que dans le cas de la lumière circulaire.

Si le cristal ne possédait pas le pouvoir rotatoire, on aurait à l'entrée, β étant l'angle de la section principale avec la projection de l'axe b sur la face d'incidence :

Au lieu de x,

$$x' = a \cos \beta \sin \omega t, \qquad y' = -a \sin \beta \sin \omega t$$

au lieu de y,

$$x'' = b \sin \beta \cos \omega t, \qquad y'' = b \cos \beta \cos \omega t.$$

Le cristal possédant le pouvoir rotatoire, x' sera remplacé par deux ellipses ordinaires droite et gauche, y' par deux ellipses extraordinaires droite et gauche; de même x'', y''. On a aura donc en tout huit ellipses, savoir :

Ordinaires.

$$(x') \quad 1 \begin{cases} \xi = m a \cos \beta \sin \omega t \\ \eta = k n a \cos \beta \cos \omega t \end{cases} \qquad 2 \begin{cases} \xi' = n a \cos \beta \sin \omega t \\ \eta' = -k' n a \cos \beta \cos \omega t \end{cases}$$

et

$$x' = \xi + \xi'$$
$$0 = \eta + \eta'$$

Extraordinaires.

$$(y') \quad 3 \begin{cases} \xi_1 = m' a \sin \beta \cos \omega t \\ \eta_1 = -k n' a \sin \beta \sin \omega t \end{cases} \qquad 4 \begin{cases} \xi'_1 = -n' a \sin \beta \cos \omega t \\ \eta'_1 = -k' n' a \sin \beta \sin \omega t. \end{cases}$$

et

$$0 = \xi_1 + \xi'_1$$
$$y' = \eta_1 + \eta'_1.$$

Les deux équations de condition reviennent à

$$x' = \xi + \xi' + \xi_1 + \xi'_1$$
$$y' = \eta + \eta' + \eta_1 + \eta'_1,$$

qui, ayant lieu quel que soit le temps, donneront

$$a \cos \beta = (m + n) a \cos \beta, \qquad 0 = (m' - n') a \sin \beta$$
$$-a \sin \beta = (k m' + k' n') a \sin \beta, \qquad 0 = (k m - k' n) a \cos \beta.$$

d'où

$$m = \frac{k'}{k + k'}, \qquad n = \frac{k}{k + k'}, \qquad m' = n' = \frac{1}{k + k'}.$$

Il est facile d'obtenir les équations correspondant à x'', y''. Puisqu'on passe de x' à x'' en changeant $a \cos \beta$ en $b \sin \beta$ et ωt en $\left(\omega t + \frac{\varpi}{2}\right)$, il suffira de faire cette modification dans les équations des ellipses 1 et 2. De même, on passera de y' à y'' en changeant $a \sin \beta$ en $b \cos \beta$, et ωt en $\left(\omega t - \frac{\varpi}{2}\right)$; donc on fera cette modification dans les formules 3 et 4. On aura, par suite, en écrivant μ, ν, μ', ν' au lieu de m, n, m', n'.

Ordinaires.

$x'')$ (1) $(\xi) = \mu b \sin\beta \cos\omega t$, $(\eta) = -k\mu b \sin\beta \sin\omega t$ (2) $(\xi') = \nu b \sin\beta \cos\omega t$, $(\eta') = k'\nu b \sin\beta \sin\omega t$.

Extraordinaires.

$y'')$ (3) $(\xi_1) = \mu' b \cos\beta \sin\omega t$, $(\eta_1) = k\mu' b \cos\beta \cos\omega t$ (4) $(\xi'_1) = -\nu' b \cos\beta \sin\omega t$, $(\eta'_1) = k'\nu' b \cos\beta \cos\omega t$.

Avec les équations de condition :

$$x'' = (\xi + \xi' + \xi_1 + \xi'_1),$$
$$y'' = (\eta + \eta' + \eta_1 + \eta'_1),$$

Celles-ci donneront, quel que soit le temps,

$$1 = \mu + \nu, \qquad 0 = \mu' - \nu', \qquad 1 = k\mu' + k'\nu', \qquad 0 = -k\mu + k'\nu,$$

d'où :

$$\mu = \frac{k'}{k+k'} = m, \qquad \nu = \frac{k}{k+k'} = n, \qquad \mu' = \nu' = m' = n' = \frac{1}{k+k'}.$$

Les équations 1 et (1) sont celles de deux rayons elliptiques ordinaires de même sens rotatoire. Ils se propageront donc dans le cristal avec la même vitesse et par suite ne formeront qu'un seul rayon. Il en est de même de 2 et (2), 3 et (3), 4 et (4). Par suite, les huit rayons elliptiques se réduisent à quatre, dont les mouvements vibratoires seront à l'entrée, en faisant $\xi + (\xi) = \xi$, etc. :

Rayons ordinaires.

1 $\xi = \frac{k'}{k+k'}\left[a\cos\beta\sin\omega t + b\sin\beta\cos\omega t\right]$, $\eta = \frac{kk'}{k+k'}\left[a\cos\beta\cos\omega t - b\sin\beta\sin\omega t\right]$

2 $\xi' = \frac{k}{k+k'}\left[a\cos\beta\sin\omega t + b\sin\beta\cos\omega t\right]$, $\eta' = -\frac{kk'}{k+k'}\left[a\cos\beta\sin\omega t - b\sin\beta\sin\omega t\right]$

Rayons extraordinaires.

3 $\xi_1 = \frac{1}{k+k'}\left[a\sin\beta\cos\omega t + b\cos\beta\sin\omega t\right]$, $\eta_1 = \frac{k}{k+k'}\left[b\cos\beta\cos\omega t - a\sin\beta\sin\omega t\right]$

4 $\xi'_1 = \frac{-1}{k+k'}\left[a\sin\beta\cos\omega t + b\cos\beta\sin\omega t\right]$, $\eta'_1 = \frac{k'}{k+k'}\left[b\cos\beta\cos\omega t - a\sin\beta\sin\omega t\right]$

En faisant $b = a = \frac{1}{\sqrt{2}}$, on retombe, comme il est facile de le voir, sur les équations qui conviennent à la lumière incidente polarisée circulairement de la page 1081, à l'entrée du cristal.

On peut poser

$$a\cos\beta\sin\omega t + b\sin\beta\cos\omega t = \mathrm{M}\sin(\omega t + \varphi)$$
$$a\cos\beta\cos\omega t - b\sin\beta\sin\omega t = \mathrm{N}\cos(\omega t + \psi).$$

d'où

$$a\cos\beta = \mathrm{M}\cos\varphi, \quad b\sin\beta = \mathrm{M}\sin\varphi \qquad \text{et } \operatorname{tang}\varphi = \frac{b}{a}\operatorname{tang}\beta$$

$$a\cos\beta = \mathrm{N}\cos\psi, \quad b\sin\beta = \mathrm{N}\sin\psi \qquad \text{et } \operatorname{tang}\psi = \frac{b}{a}\operatorname{tang}\beta$$

Donc

$$\varphi = \psi, \qquad M = N = \sqrt{a^2 \cos^2 \beta + b^2 \sin^2 \beta} = p.$$

$$a \sin \beta \cos \omega t + b \cos \beta \sin \omega t = M' \sin(\omega t + \varphi')$$

$$b \cos \beta \cos \omega t - a \sin \beta \sin \omega t = N' \cos(\omega t + \psi'),$$

d'où

$$\left.\begin{aligned} b \cos \beta &= M' \cos \varphi' \\ a \sin \beta &= M' \sin \varphi' \end{aligned}\right\} \quad \text{et } \operatorname{tang} \varphi' = \frac{a}{b} \operatorname{tang} \beta$$

$$\left.\begin{aligned} b \cos \beta &= N' \cos \psi' \\ a \sin \beta &= N' \sin \psi' \end{aligned}\right\} \quad \text{et } \operatorname{tang} \psi' = \frac{a}{b} \operatorname{tang} \beta$$

Donc

$$\varphi' = \psi', \qquad M' = N' = \sqrt{a^2 \sin^2 \beta + b^2 \cos^2 \beta} = q$$

On voit, en outre, que

$$\operatorname{tang} \varphi \operatorname{tang} \varphi' = \operatorname{tang}^2 \beta$$

et

$$\operatorname{tang}(\varphi' - \varphi) = \frac{a^2 - b^2}{2ab} \sin 2\beta.$$

Si l'on pose $\varphi' - \varphi = \varphi_1$ on voit que, pour $b = a$, $\varphi_1 = 0$, la lumière incidente redevient circulaire. En substituant ces valeurs, supposant en outre $kk' = 1$, et faisant $\omega t + \varphi = 0$, on aura, à la sortie du cristal, pour les équations des quatre rayons polarisés elliptiquement :

Rayons ordinaires.

$$1 \quad \begin{cases} \xi = \dfrac{k'^2}{1 + k'^2} p \sin(\theta - \delta) \\ \eta = \dfrac{k'}{1 + k'^2} p \cos(\theta - \delta) \end{cases} \qquad 2 \quad \begin{cases} \xi' = \dfrac{1}{1 + k'^2} p \sin(\delta - \gamma). \\ \eta' = -\dfrac{k'}{1 + k'^2} p \cos(\theta - \gamma). \end{cases}$$

Rayons extraordinaires.

$$3 \quad \begin{cases} \xi_1 = \dfrac{k'}{1 + k'^2} q \sin(\theta + \varphi_1 - \delta') \\ \eta_1 = \dfrac{1}{1 + k'^2} q \cos(\theta + \varphi_1 - \delta') \end{cases} \qquad 4 \quad \begin{cases} \xi'_1 = -\dfrac{k'}{1 + k'^2} q \sin(\theta + \varphi_1 - \gamma') \\ \eta'_1 = \dfrac{k'^2}{1 + k'^2} q \cos(\theta + \varphi_1 - \gamma'). \end{cases}$$

Telles sont les équations des rayons elliptiques à la sortie d'un cristal biréfringent doué du pouvoir rotatoire, quand la lumière incidente est convergente et polarisée elliptiquement.

Si l'on veut retomber sur les formules que l'on obtiendrait dans la théorie d'Airy, en n'admettant que deux rayons elliptiques, il suffira de faire $\delta = \delta'$, $\gamma = \gamma'$. On aura ainsi :

$$\xi + \xi_1 = \frac{k'}{1 + k'^2} \left[k' p \sin(\theta - \delta) + q \sin(\theta - \delta + \varphi_1) \right]$$

$$\eta + \eta_1 = \frac{1}{1 + k'^2} \left[k' p \cos(\theta - \delta) + q \cos(\theta - \delta + \varphi_1) \right]$$

$$\xi' + \xi'_1 = \frac{1}{1 + k'^2} \left[p \sin(\theta - \gamma) - k' q \sin(\theta - \gamma + \varphi_1) \right]$$

$$\eta' + \eta'_1 = -\frac{k'}{1 + k'^2} \left[p \cos(\theta - \gamma) - k' q \cos(\theta - \gamma + \varphi_1) \right].$$

Ces formules redonnent celles d'Airy (page 1081) quand la lumière incidente est polarisée circulairement $a = b$, auquel cas $p = q = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $\varphi_1 = 0$.

CALCUL DES INTENSITÉS DES IMAGES DANS L'ANALYSEUR.

Nous avons développé complètement le calcul dans le cas où la lumière convergente est polarisée circulairement. Il est inutile de répéter ces calculs. En effet, si l'on compare les valeurs de ξ, η, ξ' η' dans les deux cas, on voit qu'il suffit de multiplier les valeurs obtenues dans la lumière circulaire par le facteur $\sqrt{2}.p$ pour avoir les valeurs convenant à la lumière elliptique. De même, les valeurs de ξ_1, η_1, ξ'_1, η'_1 devront être multipliées par $\sqrt{2}.q$. Il y aura, en outre, identité si on remplace $\delta' - \varphi_1$ par δ'_1 et $\gamma' - \varphi_1$ par γ'_1, ce qui revient dans les formules où il y a Δ' à écrire Δ'_1.

Ayant, par suite,

$$\Delta'_1 = \frac{\delta'_1 + \gamma'_1}{2} = \frac{\delta + \gamma'}{2} - \varphi_1 = \Delta' - \varphi_1,$$

on voit, par conséquent, que l'expression de x_1 dans la lumière circulaire donnée à la page 24 deviendra dans la lumière elliptique, en multipliant par $\sqrt{2}p$ les expressions en Δ et par $\sqrt{2}q$ celles en Δ' :

$$x_1 = \sin\theta \left\{ \begin{aligned} & -\frac{1-k'^2}{1+k'^2} \sin R \left[p \sin\Delta \cos\alpha - q \cos\Delta'_1 \sin\alpha\right] \\ & + \frac{2k'}{1+k'^2}\left[q \sin\Delta'_1 \cos\alpha + p\cos\Delta \sin\alpha\right] \sin R \\ & + \left[p\cos\Delta\cos\alpha - q\sin\Delta'_1 \sin\alpha\right] \cos R \end{aligned} \right\}$$

$$+ \cos\theta \left\{ \begin{aligned} & -\frac{1-k'^2}{1+k'^2} \sin R \left[p \cos\Delta \cos\alpha + q \sin\Delta_1' \sin\alpha\right] \\ & + \frac{2k'}{1+k'^2}\left[q \cos\Delta'_1 \cos\alpha - p\sin\Delta \sin\alpha\right] \sin R \\ & - \left[p\sin\Delta\cos\alpha + q\cos\Delta'_1 \sin\alpha\right] \cos R \end{aligned} \right\}.$$

Si l'on se rappelle que l'on a désigné par $2\Delta_0$ la différence $\Delta - \Delta'$, il s'en suit que

$$\Delta - \Delta'_1 = \Delta - \Delta' + \varphi_1 = 2\Delta_0 + \varphi_1.$$

On aura l'intensité lumineuse de l'image ordinaire en faisant la somme des carrés des crochets en suivant la même marche qu'à la page 1083.

$$\begin{aligned} O = & \left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2 \sin^2 R \left[p^2\cos^2\alpha + q^2\sin^2\alpha - 2pq\sin\alpha\cos\alpha\sin(2\Delta_0+\varphi_1)\right] \\ & + \frac{4k'^2}{(1+k'^2)^2}\sin^2 R\left[q^2\cos^2\alpha + p^2\sin^2\alpha - 2pq\sin\alpha\cos\alpha\sin(2\Delta_0+\varphi_1)\right] \\ & + \cos^2 R\left[p^2\cos^2\alpha + q^2\sin^2\alpha + 2pq\sin\alpha\cos\alpha\sin(2\Delta_0+\varphi_1)\right] \\ & - 2\frac{2k'(1-k'^2)}{(1+k'^2)^2}\sin^2 R\left[\cos^2\alpha - \sin^2\alpha\right] pq\cos(2\Delta_0+\varphi_1) \\ & + 2\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\cos R .\, 2\sin\alpha\cos\alpha\, pq\cos(2\Delta_0+\varphi_1) \\ & - 2\frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\cos R\left[\cos^2\alpha - \sin^2\alpha\right] pq\sin(2\Delta_0+\varphi_1). \end{aligned}$$

Si on ordonne par rapport à Δ_0, on aura, en se rappelant que

$$\frac{4k'^2}{(1+k'^2)^2}+\left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2=1:$$

$$\begin{aligned}O=&\left\{(p^2\cos^2\alpha+q^2\sin^2\alpha)\left(\cos^2 R+\left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2\sin^2 R\right)+(q^2\cos^2\alpha+p^2\sin^2\alpha)\frac{4k'^2}{(1+k'^2)^2}\sin^2 R\right\}\\ 12)\quad &+pq\sin(2\Delta_0+\varphi_1)\left[\sin 2\alpha\cos 2R-\frac{2k'}{1+k'^2}\cos 2\alpha\sin 2R\right]\\ &-2pq\cos(2\Delta+\varphi_1)\left[\frac{k'(1-k'^2)}{(1+k'^2)^2}\cos 2\alpha(1-\cos 2R)-\frac{1}{2}\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin 2\alpha\sin 2R\right].\end{aligned}$$

On voit, si l'on fait $p^2=q^2=\frac{1}{2}$, $\varphi_1=0$, c'est-à-dire si la lumière incidente est polarisée circulairement, que l'on retombe sur l'expression 10) déjà donnée dans cette hypothèse, la première parenthèse se réduisant à $\frac{1}{2}$.

Si l'on avait traité le problème comme Airy l'a fait dans sa théorie, en supposant toujours deux rayons elliptiques seulement, savoir $\Delta_0=0$, on aurait eu :

$$\begin{aligned}O=&\left\{(p^2\cos^2\alpha+q^2\sin^2\alpha)\left(\cos^2 R+\left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2\sin^2 R\right)+(q^2\cos^2\alpha+p^2\sin^2\alpha)\frac{4k'^2}{(1+k'^2)^2}\sin^2 R\right\}\\ 13)\quad &+pq\sin\varphi_1\left[\sin 2\alpha\cos 2R-\frac{2k'}{1+k'^2}\cos 2\alpha\sin 2R\right]\\ &-2pq\cos\varphi_1\left[\frac{k'(1-k'^2)}{(1-k'^2)^2}\cos 2\alpha(1-\cos 2R)-\frac{1}{2}\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin 2\alpha\sin 2R\right].\end{aligned}$$

en se rappelant que φ_1 est donné par la relation

$$\operatorname{tang}\varphi_1=\frac{a^2-b^2}{2ab}\sin 2\beta.$$

En changeant k' en $\varkappa_1$, compris comme k entre 1 et 0, on obtiendrait l'expression de l'intensité lumineuse dans le système de coordonnées de Neumann, comme nous l'avons déjà indiqué à la page 1084.

Les formules 12) et 13) peuvent recevoir une simplification importante dans le cas où l'ellipse du rayon polarisé elliptiquement a ses axes b parallèle et a perpendiculaire à la section principale de la lame, savoir $\beta=0$, d'où $\varphi_1=0$, $p=a$, $q=b$.

Dans ce cas, en posant

$$C=(a^2\cos^2\alpha+b^2\sin^2\alpha)\left(\cos^2 R+\left(\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\right)^2\sin^2 R\right)+(b^2\cos^2\alpha+a^2\sin^2\alpha)\frac{4k'^2}{(1+k'^2)^2}\sin^2 R,$$

il vient

$$\begin{aligned}14)\quad O=C&+ab\sin 2\Delta_0\left[\sin 2\alpha\cos 2R-\frac{2k'}{1+k'^2}\cos 2\alpha\sin 2R\right]\\ &-2ab\cos 2\Delta_0\left\{\frac{k'(1-k'^2)}{(1+k'^2)^2}\cos 2\alpha(1-\cos 2R)-\frac{1}{2}\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin 2\alpha\sin 2R\right\}.\end{aligned}$$

et dans la théorie d'Airy, $\Delta_0=0$.

$$14\ bis)\quad O=C-2ab\left\{\frac{k'(1-k'^2)}{(1+k'^2)^2}\cos 2\alpha(1-\cos 2R)-\frac{1}{2}\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin 2\alpha\sin 2R\right\}.$$

Or, la comparaison de ces formules à celles que l'on obtient lorsque la lumière incidente est polarisée circulairement (10) et (A') montre l'identité des termes entre parenthèses et entre crochets. On voit en outre que le terme C est l'analogue du terme constant $\frac{1}{2}$ dans la lumière circulaire.

Comme les détails dans lesquels nous entrons s'appliqueront surtout au dernier problème que nous aurons à traiter, celui de la lumière polarisée traversant deux lames de quartz égales et de signes contraires, il convient de supposer que le rayon polarisé elliptiquement que nous étudions est précisément l'un de ceux que l'on observe au sortir d'une première lame de quartz. Les ellipses ont précisément leurs axes parallèle et perpendiculaire à la section principale de la lame dans la théorie d'Airy; donc les formules ci-dessus conviennent à de tels rayons. Ces rayons jouissent en outre de la propriété d'avoir leurs ellipses sensiblement circulaires dans le voisinage de la normale et rectiligne à la périphérie. Il convient donc de voir les valeurs de C dans ces conditions.

Pour k' voisin de 1, les ellipses deviennent sensiblement circulaires d'où a voisin de b, par suite C voisin de $\frac{1}{2}$ pour les rayons de la plage centrale, savoir $C = \frac{1}{2}$ lumière circulaire.

Pour k' voisin de 0, périphérie, $C = (a^2 \cos^2 \alpha + b^2 \sin^2 \alpha)$, et, comme en même temps, a ou $b = 0$, il vient $C = a^2 \cos^2 \alpha$ lumière rectiligne.

En même temps $O = C$.

On voit donc que C peut être considéré comme représentant de la lumière blanche, dont l'intensité varie de $\frac{1}{2}$, à $a^2 \cos^2 \alpha$ et qui de circulaire devient rectiligne avec l'inclinaison, lorsque nous serons en présence de rayons elliptiques qui sortent d'une lame de quartz.

Les formules 14) et 14 *bis*), lorsque l'on remplacera $1 - \cos 2R$ par $2 \sin^2 R$ et $\sin 2R$ par $2 \sin R \cos R$, pourront encore s'écrire.

$$15) \qquad O = C + ab \sin 2\Delta_0 \left[\sin 2\alpha \cos 2R - \frac{2k'}{1+k'^2} \cos 2\alpha \sin 2R\right]$$

$$- 2ab \cos 2\Delta_0 \frac{1-k'^2}{1+k'^2} \sin R \left[\frac{2k'}{1+k'^2} \cos 2\alpha \sin R - \sin 2\alpha \cos R\right]$$

et dans la théorie d'Airy $\Delta_0 = 0$,

$$15\ bis) \qquad O = C - 2ab \frac{1-k'^2}{1+k'^2} \sin R \left[\frac{2k'}{1+k'^2} \cos 2\alpha \sin R - \sin 2\alpha \cos R\right].$$

Sous cette forme on reconnaît immédiatement que le coefficient de $2ab$, élevé au carré et faisant $\alpha = i$, représentera précisément l'intensité lumineuse telle qu'Airy l'a donnée dans le cas où la lumière polarisée rectilignement traversera deux lames de quartz égales et de rotations différentes.

C'est ce dernier problème qu'il nous reste à traiter.

Recherche du sang.

Par W.-P. Mason.

(*Chemical News*, 25 janvier 1889.)

Un échantillon de sang humain extrait du cœur d'une victime de l'empoisonnement par le gaz d'éclairage, présente encore après un intervalle de deux années, tous les caractères observés le jour de l'autopsie. Le flacon dans lequel il était contenu avait été ouvert souvent pour diverses études. L'odeur de décomposition s'était développée naturellement, mais la couleur rouge vive, la non-coagulabilité, les bandes d'absorption particulières à l'empoisonnement par l'oxyde de carbone persistent encore.

EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1889

La grande industrie chimique à l'Exposition universelle de 1889

Par M. P. Kienlen, chimiste industriel.

SOUFRE.

Malgré les efforts sérieux tentés dans ces dernières années pour extraire d'une manière économique le soufre accumulé dans les résidus industriels, tels que marcs de soude, matières épurantes du gaz de houille et pour le traitement du gypse, essais qui, aujourd'hui, semblent bien près d'être couronnés d'un plein succès, la majeure partie de cette importante matière première a été fournie jusqu'à ce jour par l'exploitation des minerais de soufre naturel. La Sicile avec ses solfares, la Romagne avec ses solfatares, sont restées les terres classiques de cette industrie, quoique de nombreux gisements de soufre naturel aient été découverts et mis en exploitation depuis une dizaine d'années, notamment en Silésie, près de Ratibor; en Russie, dans le gouvernement d'Astrakan; à l'île Saba, aux petites Antilles, aux États-Unis d'Amérique, dans les États d'Utah et de Nevada; enfin au Mexique, dans le cratère de Popocatepetl, dont les abondants dépôts de soufre volcanique sont exploités depuis peu par une société américaine.

Le mode d'exploitation des riches minerais de soufre de la Sicile et de la Romagne n'a guère varié depuis des siècles. On emploie toujours le procédé rudimentaire et barbare du *calcherone*, qui consiste en une simple fusion sous l'influence de la chaleur développée par la combustion du soufre lui-même.

En dépit des pertes énormes occasionnées par ce procédé, dans lequel on ne recouvre que 50 à 60 pour 100 du soufre renfermé dans le minerai, il n'en reste pas moins, paraît-il, le moins coûteux et le plus expéditif. Tous les procédés nouveaux proposés en assez grand nombre se heurtent à la cherté du combustible dans les pays d'exploitation autant qu'à la routine, et aucun d'eux n'a pu s'introduire d'une manière définitive dans la pratique. En Sicile notamment, l'emploi d'un combustible ordinaire pour la fusion des minerais augmenterait le prix de revient du soufre d'environ 20 pour 100.

Tous les procédés perfectionnés qui ont été proposés pour l'extraction du soufre de ses minerais reposent sur l'emploi de la vapeur d'eau surchauffée, de la fusion au sein d'une dissolution saline ou sur l'action dissolvante du sulfure de carbone.

a) *Procédés à la vapeur d'eau surchauffée.* — Cette méthode, proposée d'abord par *Gill* et essayée, vers 1868, par MM. *Thomas*, à Palerme, a fait, dans ces dernières années, l'objet de plusieurs brevets nouveaux. D'après *G.-Th. Gerlach*, le soufre distille très facilement dans la vapeur d'eau surchauffée à 130°. Les matières sulfureuses sont introduites dans une cornue en fonte fermée par un obturateur analogue à celui des cornues à gaz. La cornue ayant été portée à la température de fusion du soufre, on y fait arriver un courant de vapeur d'eau préalablement surchauffée par son passage dans une série de tubes en fer portés au rouge. La vapeur d'eau et le soufre qui distillent sont condensés dans des récipients remplis d'eau.

D'après l'auteur, ce procédé serait appliqué avec succès pour le traitement des vieilles masses épurantes du gaz qui ont subi plusieurs additions de tournure de fer et de sciure de bois, et qui ne conviennent pas pour la fabrication de l'acide sulfurique, l'acide condensé étant toujours, dans ce cas, coloré en brun par les produits de la combustion des matières organiques. Le soufre extrait de ces matières à l'aide du sulfure de carbone est également souillé par des matières goudronneuses, tandis que l'emploi de la vapeur d'eau surchauffée permet d'en retirer un produit jaune clair, très

pur. Il convient de soumettre la masse à une lévigation préliminaire; on obtient ainsi une matière première contenant 70 pour 100 de soufre, qui est soumise à la distillation.

Le soufre se sépare en effet très facilement au contact de la vapeur d'eau surchauffée; malheureusement il se condense dans un état très divisé et forme dans le récipient un lait de soufre qui ne dépose que fort lentement. De plus, il y a des pertes par suite de formation d'hydrogène sulfuré, de sulfure de carbone, d'anhydride sulfureux et d'acide pentathionique; en outre, il paraîtrait que certains minerais de soufre, consistant précisément en soufre très bien cristallisé, disséminé dans une gangue sulfatée, sont infusibles dans la vapeur d'eau surchauffée même à 300°.

Le même procédé a été breveté par *Ross* en 1879. Le soufre distillé est condensé, avec la vapeur d'eau, dans un serpentin entouré d'eau chaude.

M. *Ch. Dubois*, de Marseille, a pris, en 1886, un brevet pour l'extraction du soufre des minerais et de la masse épurante du gaz d'après le même principe. Jusqu'en 1885, le mélange de Laming enlevé des épurateurs de l'usine à gaz de Marseille, et contenant environ 46 pour 100 de soufre, était livré à un industriel qui en retirait des produits cyanurés : prussiates, sulfocyanate d'ammonium, et fabriquait du bleu de Prusse. Le produit ainsi épuisé ne renfermant, outre le soufre, que de la chaux, du peroxyde de fer et des matières ligneuses, était soumis à de nombreux lavages suivis de longues décantations; le résultat final était un soufre terreux, très impur, qu'on vendait aux viticulteurs sous le nom de *soufre précipité*. Cette matière n'a pas pu soutenir la concurrence avec le soufre trituré et la fleur de soufre que les raffineurs marseillais produisent en quantités considérables.

M. Dubois traite maintenant ces résidus par un courant de vapeur d'eau surchauffée dans un appareil cylindrique en tôle, mobile autour de son axe horizontal et légèrement chauffé par deux foyers. Un jet de vapeur pénètre dans la chaudière par l'un des tourillons; l'autre, dont la section est plus grande, donne passage au mélange de vapeur d'eau et de soufre qui va se condenser dans une grande chambre en maçonnerie, une petite chambre à compartiments, disposée latéralement, reçoit les produits du commencement et de la fin de l'opération. L'introduction de la vapeur doit être réglée avec beaucoup de précaution, un trop fort courant entraînerait des particules solides qui viendraient souiller le produit, un courant trop faible diminue le débit de l'appareil. L'appareil a donné de bons résultats pour le traitement des minerais d'Almeria (Espagne); aussi, indépendamment de l'usine de Marseille, située à la Madrague, deux fabriques ont été construites pour exploiter ce procédé : l'une à Frontignan (Hérault), l'autre à Almeria (Espagne). La masse épurante du gaz doit être traitée à 400° pour la débarrasser des matières goudronneuses; le soufre distille à 500°. Il est très léger et très pur, et renferme environ 30 à 40 pour 100 de soufre amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone et dans les hydrocarbures aromatiques.

b) *Procédé de fusion au sein d'une liqueur saline.* — *De la Tour du Breuil* a proposé, en 1881, d'extraire le soufre de ses minerais naturels à l'aide d'une dissolution de chlorure de calcium. Les minerais concassés sont traités par une solution de chlorure de calcium à 66 pour 100, à une température de 120°, à laquelle le soufre fond et se sépare de sa gangue. La solution saline pouvant toujours être employée à nouveau, les frais d'extraction ne seraient que de 5 francs par tonne de soufre retiré. Le soufre obtenu ne renferme que 0.05 à 0.1 pour 100 de matières terreuses et ne contient pas d'anhydride sulfureux. Ce procédé permet de désulfurer les minerais de soufre à 2 ou 3 pour 100 et est applicable en toute saison, tandis que le procédé dit des *calcherone* ne peut s'employer que du 30 juin au 15 février, en raison de la production de gaz sulfureux qui détruisent la végétation dans un rayon très étendu autour des exploitations; il a été appliqué avec avantage au traitement des minerais de Milos et de Nisyros (Grèce), et, en Sicile, au traitement des *sterri*, c'est-à-dire des débris pulvérulents très riches qui se produisent lors de l'abatage des minerais, et que l'on ne peut traiter dans les *calcherone*. Ces *sterri*, abandonnés depuis l'origine des exploitations, ont donné un

rendement de 30 à 70 pour 100 en soufre marchand, c'est-à-dire supérieur à celui des minerais les plus riches traités par la méthode des *calcherone*.

Le principe de ce procédé d'extraction n'est pas nouveau. *Balard* avait proposé, il y a de longues années, d'extraire le soufre de ses minerais en les chauffant au sein d'une dissolution saline, telle que les eaux mères des marais salants, et *Despérais* avait préconisé la même méthode en 1868.

c) *Procédé au sulfure de carbone.*—La solubilité du soufre dans le sulfure de carbone a été utilisée, notamment à Swoszowice, près Cracovie, pour le traitement d'une marne sulfureuse contenant environ 14 à 15 pour 100 de soufre. On se sert d'un appareil analogue à celui usité pour l'extraction de l'huile des graines oléagineuses. Le minerai se laisse désulfurer jusqu'à 0.5 pour 100 et la perte en sulfure de carbone ne serait que de 0.8 pour 100. Le soufre obtenu est cristallin et assez pur; il possède une odeur bitumineuse qui disparaît avec le temps. Ce procédé a pu s'appliquer avantageusement au traitement d'anciens tas de résidus ne contenant guère plus de 3 pour 100 de soufre. Le soufre extrait était employé à la fabrication du sulfure de carbone.

L. Gill a décrit, en 1887, dans les *Annales industrielles*, un four à fusion pour le traitement des minerais de soufre. C'est un four coulant dans lequel on entasse le minerai par deux ouvertures latérales pratiquées l'une à la base, l'autre vers le sommet. A sa partie inférieure, le jour communique par une troisième ouverture, à l'aide d'une manche, d'abord avec une chambre en maçonnerie, puis avec une chambre de plomb. Un courant d'air insufflé au sommet du four et dont on règle l'intensité à l'aide d'une valve traverse dans toute sa hauteur la masse de minerai et dirige les gaz développés par la combustion partielle du soufre d'abord dans la chambre en maçonnerie, qui retient un peu de soufre entraîné, puis dans la chambre de plomb, où les vapeurs sulfureuses sont oxydées et condensées à l'état d'acide sulfurique. Le soufre fondu se rassemble au fond du four disposé en plan incliné et s'écoule au dehors par une tubulure.

Extraction du soufre des pyrites. — On sait que la pyrite ou bisulfure de fer, distillée en vase clos, à l'abri de l'air, abandonne la moitié ou un peu plus du tiers de son soufre, suivant la température à laquelle elle est portée, le résidu étant un polysulfure ou un monosulfure de fer selon le cas. Ce procédé, très anciennement connu, n'a guère reçu que des applications restreintes déterminées par des considérations locales, la pyrite étant utilisée bien plus avantageusement par grillage en vue de la production de l'acide sulfurique.

John Hollway a breveté l'extraction du soufre des pyrites au moyen de la vapeur d'eau surchauffée. La pyrite est chauffée vers 870° dans une cornue où l'on dirige un courant de vapeur d'eau surchauffée : la moitié du soufre environ distille, l'autre est transformée en hydrogène sulfuré. On enlève l'arsenic en traitant le soufre brut par les alcalis ou les alcalis sulfurés en solution. Dans le cas d'une pyrite cuivreuse, le résidu se compose d'oxyde de fer et de sulfure de cuivre qui se transforme, par délitage à l'air humide, en sulfate que l'on retire par lessivage.

D'après *L. Labois* (1884), la pyrite est distillée dans une cornue et lorsqu'elle a abandonné tout le soufre séparable par distillation, on la fait tomber directement sur la dalle supérieure d'un four à étages, système Malétra, pour récupérer le reste du soufre, par grillage, sous forme d'acide sulfureux.

Leckie (1879) propose de brûler la pyrite séparément dans deux appareils distincts dans l'un desquels on insuffle de l'air, dans l'autre de la vapeur d'eau. Il se produit d'une part de l'anhydride sulfureux, de l'autre de l'hydrogène sulfuré. Les gaz sont dirigés, en proportion convenable, dans une chambre où ils se mélangent de manière à produire, par une réaction connue, de la vapeur d'eau et du soufre qui se dépose.

C.-F. Claus retire le soufre des pyrites et des blendes en les traitant par la vapeur d'eau surchauffée. L'hydrogène sulfuré qui se dégage est brûlé avec une quantité d'air

telle que l'hydrogène seul soit oxydé, d'après un procédé qui sera décrit plus loin. (Brevet anglais, 1887.)

Extraction du soufre des sulfates. — *J. et F. Weeren* proposent de retirer le soufre des sulfates naturels en les mélangeant avec de la silice, puis en les chauffant, dans un four coulant, avec une quantité convenable de coke métallurgique et en insufflant de l'air dans la masse. Les silicates formés s'écoulent, sous forme de scories par une tubulure à la base du jour, l'acide sulfureux se rend, par une manche, dans un deuxième four garni de coke chauffé au rouge au contact duquel il est réduit. Les gaz, avec la vapeur de soufre entraînée, sont dirigés dans une chambre de condensation dans laquelle le soufre se dépose. L'opération doit être réglée de telle sorte qu'il y ait toujours un excès d'acide sulfureux, afin d'éviter la formation d'oxysulfure de carbone. (Brevet allemand, 1887.)

A.-M. et *J.-F. Chance* veulent retirer le soufre du gypse en le réduisant au préalable à l'état de sulfure de calcium par calcination avec du charbon. Le sulfure de calcium est délayé dans de l'eau et traité méthodiquement, dans une série de récipients en tôle, par des gaz carboniques qui le solubilisent d'abord sous forme de sulfhydrate de calcium et en dégagent ensuite de l'hydrogène sulfuré avec formation de carbonate de chaux. L'hydrogène sulfuré est traité pour soufre comme il a été indiqué plus haut. (Brevet anglais, 1888.)

Un procédé analogue a été breveté en 1882 par *Hislop*, pour le traitement du gypse et de la masse épurante du gaz.

Extraction du soufre des gaz de grillage des mines métallurgiques. — *Haenisch et Schrœder* retirent du soufre des gaz de grillage en dirigeant ces gaz préalablement enrichis et purifiés par un procédé qui sera décrit plus loin, sur une couche de charbon incandescent, puis à travers un cylindre garni de briques réfractaires et dont la température est maintenue assez élevée, ensuite dans une chambre de condensation. L'acide sulfureux est réduit avec formation d'acide carbonique accompagné d'un peu d'oxyde, d'oxysulfure et de sulfure de carbone et d'anhydride sulfureux qui a échappé à la réaction; mais lorsque le mélange des gaz est en proportions convenables, ce qui s'obtient facilement en réglant l'intensité du courant d'acide sulfureux, il ne produit finalement dans le cylindre que de l'acide carbonique et de la vapeur de soufre qui va se condenser dans une chambre de dépôt convenablement refroidie. On peut encore mélanger l'acide sulfureux avec une proportion double d'oxyde de carbone :



$$SO^2 + 2\,CO = 2\,CO^2 + S.$$

Ce procédé a été appliqué en 1885 à l'usine de Borbeck, en Allemagne, pour l'utilisation des gaz de grillage de la blende.

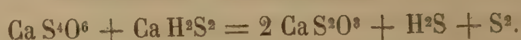
Séparation du soufre de l'hydrogène sulfuré. — *Procédé fondé sur la double décomposition de l'hydrogène sulfuré et de l'anhydride sulfureux.* — *Dumas* le premier a observé en 1830 que si l'on brûle de l'hydrogène sulfuré dans la proportion d'un tiers de son volume et que l'on dirige le mélange d'acide sulfureux produit avec les deux tiers d'hydrogène sulfuré restant dans un récipient saturé d'humidité, la majeure partie du soufre se dépose à l'état très divisé d'après l'équation :



$$2\,H^2S + SO^2 = 2\,H^2O + 3\,S.$$

L'application industrielle de cette réaction a été essayée dès 1838 par Gossage, pour le traitement de l'hydrogène sulfuré dégagé des marcs de soude; elle fut reprise 40 ans plus tard, en 1878, par *Schaffner* et *Helbig* pour extraire le soufre de l'hydrogène sulfuré dégagé dans leur remarquable procédé au chlorure de magnésium. Malheureusement la réaction n'est, en réalité, pas aussi nette que l'indique l'équation

précédente. Elle est d'abord loin d'être absolument complète, ensuite elle donne lieu à la formation d'acides de la série thionique du soufre qui diminuent, dans une proportion notable, les rendements en soufre précipité. MM. *Schaffner* et *Helbig* avaient espéré obvier complètement à cet inconvénient en effectuant la réaction en présence d'une dissolution d'un chlorure alcalino-terreux, et dans leur brevet du 12 mai 1878, ils ont revendiqué à cet effet l'emploi de la solution de chlorure de calcium résiduel du procédé Weldon. D'après les auteurs, cette solution aurait la propriété d'empêcher la formation des acides thioniques ou de précipiter le soufre de ces composés, lorsqu'ils ont pris naissance accidentellement; cette même propriété appartiendrait en outre à une série de composés tels que l'acide chlorhydrique, les chlorures de baryum et de sodium, les sulfates de soude et de magnésie, etc., dont ils préconisent l'emploi dans le but indiqué, à raison d'un équivalent de sel pour un équivalent de soufre total contenu dans le mélange gazeux. Dans ce cas, le soufre qui se précipite à l'état très divisé au sein de l'eau pure, avec laquelle il forme un véritable lait très difficile à filtrer, se rassemble en gros flocons, les sels minéraux indiqués paraissant exercer une véritable action coagulante sur le précipité. Mais, d'après les recherches de *Stingl* et *Morawsky*, qui ont étudié la question d'une manière très complète, les sels neutres tels que le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium, le sulfate de soude n'exercent en réalité aucune action sur l'acide pentathionique et leur action serait purement d'ordre physique. Par contre, les carbonates et les hydrates des métaux alcalino-terreux décomposent cet acide, lentement il est vrai, avec formation d'hyposulfite, de sulfite, de polysulfures et dépôt de soufre. Ainsi lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux en présence de l'eau et de carbonate de chaux en excès, l'hydrogène sulfuré étant maintenu lui-même en léger excès, l'acide pentathionique est décomposé en acide hyposulfureux, soufre et hydrogène sulfuré. Dans cette réaction il se forme sans doute du tétrathionate et du sulfhydrate de calcium qui se décomposent suivant l'équation :



$$\mathrm{Ca\,S^4O^6 + Ca\,H^2S^2 = 2\,Ca\,S^2O^3 + H^2S + S^2}.$$

Dans la pratique on aurait donc peut-être pu obtenir des résultats meilleurs si l'on avait employé des blocs de calcaire pour la garniture de la tour dans laquelle s'effectuait la réaction entre les deux gaz. Il a été remarqué du reste que le soufre se précipitait plus facilement et plus complètement en présence d'une eau de source crue, c'est-à-dire contenant une forte proportion de sels calcaires en dissolution.

Quoi qu'il en soit, dans le procédé *Schaffer* et *Helbig*, tel qu'il fut installé à Oldbury, en Angleterre, on dirigeait les gaz dans une tour en bois, garnie de prismes en bois disposés en croix. L'acide sulfureux était produit par la combustion d'une partie de l'hydrogène dégagé dans les régénérateurs. Le gaz était amené par un branchement établi sur la conduite mère de l'hydrogène sulfuré dans une petite chambre de combustion où il s'allumait au contact d'une flamme de gaz d'éclairage, l'acide sulfureux formé pénétrait ensuite dans la tour par une ouverture située un peu au-dessus de celle donnant passage à l'hydrogène sulfuré qui arrivait sous le sommier supportant la garniture. Les réservoirs pour la solution de chlorure de calcium était disposés sur le ciel de la tour; le tuyau abducteur des gaz situé sur le côté, vers le sommet, était mis en relation avec un ventilateur ou simplement avec une cheminée de l'usine. On analysait les gaz à la sortie. Le précipité de soufre, tenu en suspension dans la solution de chlorure de calcium, s'écoulait au bas de la tour dans un bassin muni d'un agitateur et était décanté. La liqueur claire tombait dans un récipient où elle était aspirée par une pompe et refoulée dans les réservoirs placés au sommet de la tour. Ce précipité était introduit dans une caisse-filtre, où il subissait plusieurs lavages après lesquels il était fondu, sous pression de vapeur, dans une chaudière cylindrique en tôle mobile autour d'un axe légèrement incliné sur l'horizon.

On obtenait ainsi un rendement de 75 à 80 pour 100 de soufre contenu dans la

charrée. D'après Weldon, ce rendement inférieur a pour cause non seulement la formation des acides thioniques, qu'il est impossible d'éviter complètement, mais aussi l'oxydation partielle et rapide de l'acide sulfureux. En outre, de nombreux inconvénients furent reconnus dans la pratique. Les tours et les tuyaux étaient rapidement obstrués par le soufre et exigeaient de fréquents nettoyages ; la solution dech lorure de calcium se chargeait d'acide sulfureux qui, se dégageant partiellement à l'air, attaquait les pompes, etc.; enfin il fut reconnu qu'il fallait renoncer à fabriquer économiquement du soufre solide par ce procédé et que l'hydrogène sulfuré pourrait être utilisé plus économiquement pour la fabrication de l'acide sulfurique, après sa conversion totale en acide sulfureux. Nous décrirons, en passant en revue les perfectionnements introduits dans la fabrication de l'acide sulfurique, les dispositions spéciales nécessaires pour la combustion régulière de l'hydrogène sulfuré.

La compagnie de Tharsis s'étant décidée, à la suite de l'introduction du procédé Schaffner et Helbig dans la pratique industrielle, à réduire le prix de l'unité du soufre dans la tonne de pyrite à 3 deniers, la régénération fut définitivement abandonnée à Oldbury, ce prix étant, d'après l'estimation de MM. Chance, précisément équivalent au coût du recouvrement du soufre par ce procédé.

Parnell et *Simpson* ont proposé, pour obtenir le soufre par les réactions de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux, de diriger le mélange gazeux dans une tour dans laquelle on fait ruisseler de l'acide sulfurique à 10°-13° Baumé. Après séparation du soufre, l'acide sulfurique est concentré, ce qui détermine le dédoublement des acides thioniques en soufre qui se précipite, acide sulfurique et acide sulfureux. Ce dernier est de nouveau employé pour la décomposition de nouvelles quantités d'hydrogène sulfuré.

Procédé basé sur la combustion incomplète de l'hydrogène sulfuré.— Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sur de l'oxyde de fer, dans un appareil maintenu à la température de 100 ou 105°, après l'avoir mélangé à une quantité d'oxygène atmosphérique équivalente à l'hydrogène, le gaz sulfhydrique se décompose en vapeur d'eau et en soufre qui se dépose. L'oxyde de fer peut servir indéfiniment à la décomposition de nouvelles quantités de gaz et paraît n'agir que par simple action de contact. Si l'hydrogène sulfuré est suffisamment pur, son mélange avec la quantité théorique d'air suffit pour entretenir la chaleur nécessaire à la réaction, s'il est mélangé à une forte proportion de gaz inertes, une source extérieure de chaleur devient nécessaire et peut être communiquée soit au peroxyde de fer, soit de préférence à l'air.

Le soufre mis en liberté est entraîné par le courant gazeux et se dépose dans une chambre de condensation. Ce procédé a été breveté en 1882 par *Claus* et appliqué d'abord à la purification du gaz d'éclairage, puis à l'utilisation de l'hydrogène sulfuré dégagé dans la fabrication des sels ammoniacaux par les eaux du gaz et les eaux vannes. Lorsque l'hydrogène sulfuré est très pur, la chaleur dégagée par la réaction élève la température à un point supérieur à celui nécessaire pour un bon travail, l'oxyde ferrique ou plutôt le sulfure de fer qui se forme accidentellement fond sous forme de scories. Pour obvier à cet inconvénient, *Claus* ajoute à l'oxyde de fer des substances réfractaires et poreuses telles que l'argile, la magnésie, la chaux, la baryte, l'oxyde de zinc ou l'oxyde de chrome. Un grand nombre d'oxydes et de sels métalliques ont, du reste, la propriété de provoquer la décomposition de l'hydrogène sulfuré de la même manière que l'oxye de fer : ce sont les oxydes de chrome, de cuivre et de manganèse, les chromates, le sulfate de cuivre, etc. Les sels solubles s'emploient dans ce but de préférence en imprégnant avec leur solution des boulettes d'argile que l'on dessèche ensuite, comme dans le procédé Deacon pour la fabrication du chlore.

Les boulettes, de la grosseur d'un pois ou d'une noisette, sont disposées en couche de 15 à 30 centimètres sur le faux-fond, formé de dalles en terre réfractaire perforées de trous, d'une caisse en tôle dont les parois sont revêtues de pièces réfractaires. Les gaz sulfurés pénètrent dans la caisse par une ouverture pratiquée au-dessous du

faux-fond, l'air arrive par une deuxième ouverture, après avoir traversé un appareil mesureur.

Lorsque les substances de contact ont acquis la température nécessaire pour que la réaction se produise, elle est entretenue à ce point par le passage continu du mélange gazeux. Le soufre mis en liberté s'échappe par une large ouverture située entre le faux-fond et le couvercle de la caisse et va se déposer dans une chambre de condensation.

L'introduction de l'air doit être réglée avec beaucoup de précision, de telle sorte que l'hydrogène seul soit brûlé; un excès d'air donne lieu à la formation d'anhydride sulfureux, une insuffisance occasionne une perte de soufre sous forme d'hydrogène sulfuré qui passe dans les chambres de condensation. Ce réglage est facile à obtenir lorsque les gaz ont une teneur constante en hydrogène sulfuré.

Ce procédé a été appliqué avec succès par MM. *Chance*, à Oldbury, pour retirer le soufre sous forme solide de l'hydrogène sulfuré dégagé dans le traitement des marcs de soude. Depuis l'abandon du procédé Schaffner et Helbig, le problème de l'extraction économique du soufre des marcs de soude n'avait cessé de préoccuper M. A. Chance qui cherchait du reste à utiliser, partiellement du moins, le matériel de cette première installation pour laquelle des dépenses considérables avaient été faites. Le soufre obtenu sous forme solide et marchande ayant bien plus de valeur que sous forme d'acide sulfurique et ayant, en dehors de cette fabrication, un débouché très étendu dans les arts, il y avait grand intérêt à surmonter les difficultés qui avaient fait échouer, au point de vue économique, les tentatives faites jusqu'à ce jour dans cette voie. La principale difficulté pour le traitement de l'hydrogène sulfuré par le procédé Claus résidait dans l'obtention de gaz sulfhydrique d'une concentration à peu près constante. Nous verrons, en passant en revue les méthodes de traitement de la charrée, en vue de la régénération du soufre, comment ce résultat a pu être obtenu.

Le four construit par *Chance* pour la combustion partielle de l'hydrogène sulfuré, d'après le procédé *Claus*, a la forme d'un cylindre creux doublé de briques réfractaires; à quelques centimètres du fond est établie une grille en pièces réfractaires sur laquelle on dispose d'abord un lit de briques réfractaires concassées, puis une couche d'oxyde de fer que traversent les gaz amenés par un tuyau au-dessous de la grille. Il est présumable que la réaction s'opère en deux phases : 1° Réduction de l'oxyde ferrique en sulfure :



$$Fe^2O^3 + 3\,H^2S = Fe^2S^3 + 3\,H^2O.$$

2° Oxydation du sulfure formé par l'oxygène atmosphérique avec mise en liberté du soufre :



$$Fe^2S^3 + 3\,O = Fe^2O^3 + 3\,S.$$

La chaleur dégagée par la combustion suffit pour élever la température du four au rouge sombre, le mélange de vapeurs d'eau et de soufre pénètre dans deux chambres contiguës en maçonnerie communiquant par le haut. Dans la première, une partie du soufre se condense à l'état liquide et se rassemble au fond de la chambre d'où on le retire de temps à autre pour le mouler en canons ou en blocs; la deuxième chambre, plus vaste, est divisée en deux compartiments, la vapeur de soufre se condense dans le premier à l'état de fleur de soufre sèche, la vapeur d'eau dans le deuxième.

Au sortir de la deuxième chambre, on dose l'hydrogène sulfuré dans les gaz avant de les évacuer dans l'atmosphère.

On récupère ainsi 80 pour 100 du soufre de la pyrite employée ou 90 pour 100 de soufre contenu dans les marcs de soude. Le soufre obtenu est très pur.

Ce remarquable procédé fonctionne avec succès, depuis plus d'un an, à l'usine de M. Chance, à Oldbury, et a été installé tout récemment par la compagnie de Saint-Gobain, dans son usine de Saint-Fons. Il est probable qu'il sera adopté avant peu par toutes les soudières qui travaillent par le procédé Leblanc.

D'après Chance, les frais d'installation du procédé complet ne représentent que la moitié de ceux du procédé Schaffner et Helbig, la main-d'œuvre totale est moindre que

celle payée dans la plupart des usines pour le concassage de la pyrite, son transport à pied d'œuvre, son chargement et son travail dans les fours et pour l'enlevage des résidus. Les droits de patente s'élèvent à 1.8 sch. par tonne de sulfate et, d'après l'estimation de Chance, 100 tonnes de sulfate donneraient au moins 14 tonnes de soufre. Les frais de régénération, amortissement, intérêts du capital, frais d'entretien et redevances compris, s'élèvent à environ 67 francs par tonne de soufre produit; en admettant pour celle-ci le prix de vente de 100 francs, net en fabrique, le bénéfice à réaliser serait d'environ 33 francs par tonne.

Pour se rendre compte de l'importance économique de ce procédé, il suffit de rappeler qu'en Angleterre seulement on traite, pour la fabrication de la soude Leblanc, environ 300,000 tonnes de pyrite dont on perd le soufre dans les résidus. Si dans l'avenir, comme l'espère Chance, les grandes compagnies minières se décident à céder gratuitement aux fabricants de soude le soufre des pyrites cuivreuses (ce qui pourrait bien être la conséquence de la décision récemment prise par le gouvernement espagnol d'interdire, à partir du 1er janvier 1891, le grillage des pyrites à l'air libre), on pourra encore retirer avec profit des marcs de soude au moins 100,000 tonnes de soufre solide sur lesquelles 30,000 à 40,000 suffiraient pour faire face à la consommation intérieure dans le Royaume-Uni, l'excédent étant exporté notamment en Amérique qui à elle seule a consommé en 1887 près du quart de la quantité totale du soufre exporté de Sicile.

Le développement probable que semble devoir prendre le procédé *Chance* et *Claus* menace par conséquent très sérieusement l'industrie du soufre en Italie et, partant, les raffineries marseillaises.

Procédés indirects d'oxydation de l'hydrogène sulfuré. — La « *première fabrique autrichienne pour la production de la soude* », à Hruschau, a fait breveter en 1884, pour l'extraction du soufre de l'hydrogène sulfuré, un procédé qui consiste à faire passer le gaz sulfhydrique à travers une couche de sulfates alcalins ou alcalino-terreux chauffés au rouge. Il se forme de l'eau, un sulfure et du soufre libre suivant l'équation :



$$CaSO^4 + 4\,H^2S = CaS + 4\,H^2O + 4\,S.$$

Si ensuite, dans le mélange porté à une haute température, on insuffle de l'air, le sulfure est oxydé et transformé en sulfate qui sert à la décomposition de nouvelles quantités d'hydrogène sulfuré :



$$CaS + 4\,O = CaSO^4.$$

Le gaz sulfhydrique est dirigé dans une série de tubes garnis de fragments de gypse et chauffés au rouge, au sortir desquels il se rend par un appareil condenseur pour le soufre liquide. Pour éviter une combinaison accidentelle de l'oxygène mis en liberté avec le soufre, on doit maintenir l'hydrogène sulfuré constamment en léger excès. Cet excès qui pénètre avec le soufre dans la chambre de condensation est récupéré pour servir à la préparation des lessives sulfurées. Les appareils sont groupés en nombre pair de manière à pouvoir être employés alternativement pour la réduction et pour l'oxydation. Une disposition spéciale permet d'utiliser la chaleur dégagée par l'oxydation du sulfure de calcium pour élever la température du sulfate avant sa réduction.

D'après *A. Vogt* (brevet allemand, 1885), l'hydrogène sulfuré est dirigé dans une cornue à travers du sulfate de magnésie calciné et porté au rouge. Il se produit du soufre et de la magnésie calcinée suivant l'équation :



$$MgSO^4 + 3\,H^2S = MgO + 4\,S + 3\,H^2O.$$

Le sulfate de magnésie peut être remplacé par un mélange salin tel que la kiesérite, la kaïnite, la glauberite, la schœnite, etc. Pour éviter la fusion du mélange, on y incorpore une certaine quantité d'argile, de silice ou de magnésie.

Raffinage du soufre. — Il y a peu de choses à dire sur les procédés de raffinage du soufre brut qui, à part quelques tours de main tout à fait insignifiants, n'ont guère varié depuis quarante ans. La distillation du soufre s'effectue toujours dans des cornues en fonte analogues aux cornues à gaz. A la raffinerie de l'État, à Marseille, on se sert depuis longtemps de l'appareil *Court* et *Déjardin*, qui a été imaginé spécialement pour cet établissement. Il se compose, comme on sait, d'un réchauffeur dans lequel s'opère la fusion du soufre et qui communique, par une large tubulure habituellement fermée par un tampon, avec une cornue lenticulaire de $1^m,50$ de diamètre qui constitue le vase distillatoire. Les vapeurs sont dirigées par une tubulure elliptique de $0^m,65$ sur $0^m,45$ dans une chambre en maçonnerie de 120 m^3 de capacité dans laquelle elles se condensent. Toutes les 4 heures, on charge 600 kilogrammes de soufre brut dans le réchauffeur après avoir fait couler la charge précédente dans la cornue lenticulaire. On marche sans interruption pendant 6 jours et on arrête le dimanche. Le lundi matin, on retire la totalité du soufre condensé dans la semaine en le faisant couler dans des futailles d'une contenance de 500 kilogrammes environ. On étale d'abord sur les parois une mince couche de soufre qu'on laisse figer, puis on remplit toute la barrique et on laisse prendre la masse entière. On consomme environ 18 à 20 kilogrammes de lignite par 100 kilogrammes de soufre. La perte n'atteint pas 1 pour 100, non compris le déchet occasionné par les impuretés du soufre brut qui varie entre 2 et 3 pour 100 pour la qualité dite *belle troisième* ordinairement employée, de telle sorte que 100 kilogrammes de soufre brut rendent environ 96 kilog. 500 de soufre raffiné. Un seul conducteur peut aisément charger et surveiller deux appareils.

La *Société générale des soufres de Paris*, à Brescia, a breveté en 1888, l'insufflation à l'aide d'un ventilateur d'un courant d'air froid dans le col de la cornue distillatoire et dans la direction du dégagement des vapeurs. Celles-ci se trouvent immédiatement condensées à l'état de fleur de soufre sèche et l'évaporation, dans la cornue, est facilitée par l'aspiration qu'exerce le passage du courant d'air.

MM. *A. Boude et fils* ont breveté un procédé qui consiste à refroidir les vapeurs du soufre dans les parties habituellement chaudes du condenseur et à les répartir, immédiatement au sortir de la cornue, dans un espace plus considérable. Ils arrivent ainsi à diminuer dans une très forte proportion, la production du *soufre candi* ou soufre en morceaux qui se produit toujours dans les appareils à sublimation pour la fleur. Cette proportion, qui atteint généralement 24 pour 100 du soufre distillé, a pu être réduite à 4 ou 5 pour 100. Le soufre candi est employé pour le refroidissement de la masse liquide dans les appareils qui servent à couler le soufre en canons. Il existe actuellement à Marseille quatre raffineries de soufre qui consomment de 28 à 30,000 tonnes de soufre brut. La plus importante est la raffinerie de MM. *A. Boude et fils* qui produit à elle seule autant que les trois autres réunies. Les produits sont : le *soufre sublimé* (fleur de soufre), le *trituré* et le *trituré raffiné* obtenus, le premier par la trituration et le tamisage de Sicile du soufre brut 2e belle ; le second, par celle du soufre candi, le *soufre en canons* et *raffiné en pains*, les *mèches soufrées*.

Le *soufre trituré* est employé, concurremment avec la fleur de soufre pour le soufrage des vignes contre l'oïdium et entre dans la composition des poudres pour la destruction des maladies cryptogamiques de la vigne, telles que le mildew, le blackrot, etc. Bien que son emploi présente une économie apparente de 3 francs à 3 fr. 50 par 100 kilogrammes sur l'emploi du soufre en fleur (le soufre trituré vaut 12 à 13 francs les 100 kilogrammes, le soufre sublimé 16 fr. 50 en moyenne), son usage pour le traitement des maladies de la vigne n'en est pas moins illogique, car, par la forme de ses molécules, il est moins adhérent que le sublimé, et sa densité étant supérieure d'environ 80 pour 100 à celle de la fleur, il faut en employer une quantité beaucoup plus considérable pour obtenir le même effet. De plus, ne contenant aucune trace d'acide, il est beaucoup moins efficace que le sublimé loyalement fabriqué (sans aucun mélange de soufre raffiné), qui renferme toujours une certaine quantité d'acide sulfureux

(environ 3,142 centimètres cubes par 100 grammes, d'après O. Rœsler qui a spécialement étudié cette question à ce point de vue).

Sous les noms de *soufre sulfaté*, *soufre combiné*, *anti-mildew*, etc., on vend, dans le midi de la France, comme préservatif ou curatif contre les maladies parasitaires de la vigne, des poudres qui sont un mélange de soufre trituré avec diverses substances telles que le sulfate de cuivre, le sulfate de fer, la chaux.

Le *soufre sulfaté* est un mélange de soufre sublimé ou trituré avec du sulfate de cuivre très finement pulvérisé et tamisé. Les proportions habituelles sont 95 kilogrammes de soufre et 5 kilogrammes de sulfate de cuivre. Le *soufre combiné* est un mélange de 40 parties de soufre trituré, 50 parties de chaux éteinte blutée, 5 kilogrammes de sulfate de cuivre et 5 kilogrammes de sulfate de fer pulvérisés. L'introduction de la chaux abaisse considérablement le prix de revient de la poudre, mais l'efficacité d'un tel mélange parait plus que douteuse. Dans ces derniers temps du reste, on a d'une manière générale contesté au soufre son efficacité contre le mildew et le blackrot, tout en lui reconnaissant son action préservative, depuis longtemps démontrée, contre l'oïdium. Le sulfate de cuivre nécessaire pour la destruction des maladies cryptogamiques agissant en même temps contre l'oïdium, il est probable que l'application du soufrage diminuera dans l'avenir, puisqu'elle fait double emploi avec le sulfatage. Il en résulterait une réduction du chiffre des demandes en soufre qui éprouverait durement les raffineries marseillaises.

En 1887, il existait, en Italie, 630 exploitations de soufre occupant environ 52,000 ouvriers et produisant près de 420,000 tonnes par an, ce qui au prix moyen de 85 francs la tonne, représente une valeur totale de 35 à 36 millions de francs.

SULFURE DE CARBONE.

L'industrie du sulfure de carbone, qui a beaucoup augmenté d'importance depuis une quinzaine d'années, époque à laquelle Dumas préconisa l'emploi de ce produit pour la destruction du phylloxera, n'a pas toutefois bénéficié jusqu'à ce jour de perfectionnements bien sérieux dans les procédés de fabrication. La méthode très généralement employée est toujours celle de Lampadius, qui consiste à diriger de la vapeur de soufre sur du charbon incandescent dans un appareil primitivement imaginé par Perroncel et auquel M. Deiss a apporté de nombreux perfectionnements de détail.

L'appareil employé par M. *Deiss*, dans son usine de Marseille, comprend 4 cylindres verticaux en terre réfractaire de 1 m. 8 de hauteur, 0 m. 40 de largeur, groupés dans un même four. Au fond du cylindre est une grille sur laquelle on entasse le charbon de bois. Lorsque celui-ci a été porté à l'incandescence, on introduit par petites portions le soufre brut pulvérisé à l'aide d'un tube vertical en terre réfractaire qui traverse le couvercle du cylindre et plonge au-dessous de la grille, jusque près du fond. Après chaque introduction de soufre, l'ouverture du tube est bouchée à l'aide d'une boulette en terre réfractaire. Les vapeurs de sulfure de carbone sont dirigées, par un large tuyau de dégagement en fer dans une série de caisses en tôle sans fond, plongées dans une cuvette contenant de l'eau froide qui forme joint et refroidit extérieurement les parois de la caisse. Toutes ces caisses communiquent ensemble à l'aide de tubulures coudées; au sortir de la dernière, les gaz non condensés traversent encore un appareil condenseur analogue aux premiers, mais divisé par des cloisons en plusieurs compartiments de manière à augmenter la circulation des gaz avant leur évacuation dans la cheminée. Chaque cornue produit environ 122 kilogrammes de sulfure de carbone par 24 heures, 100 kilogrammes de soufre brut à 2 pour 100 d'impuretés fournissent environ 88 kilogrammes de sulfure de carbone.

On sait que, par suite de l'impureté du charbon de bois ou du coke employés, le sulfure de carbone formé est accompagné d'une proportion assez notable d'hydrogène sulfuré dont une partie se dissout dans le sulfure de carbone, auquel il communique

une odeur infecte, tandis que l'autre s'échappe avec les gaz non condensés et incommode fortement le voisinage.

Depuis peu, M. Deiss, dans son usine de Marseille, recueille dans un gazomètre les gaz non condensés à la sortie des condenseurs et les fait servir à la fabrication de l'acide sulfurique, après combustion dans un four spécial, imaginé par M. Lombard et qui sera décrit à l'article acide sulfurique.

Ces gaz, composés d'hydrogène sulfuré, d'azote, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, renferment encore une proportion assez notable de sulfure de carbone maintenu à l'état gazeux, en tension saturée à la température ambiante. Ils constituent donc une perte de soufre assez considérable. D'après les essais de MM. *G. Deiss* et *E. Lombard*, leur teneur moyenne en soufre total est de 1.414 par mètre cube. Cette teneur a été déterminée dans un grand nombre d'expériences, en faisant passer un litre de gaz, mesuré à la pression ambiante, à travers une série de flacons contenant une lessive concentrée de potasse caustique pour absorber l'acide sulfhydrique, puis une solution alcoolique de potasse qui a la propriété de retenir les plus faibles traces de vapeurs sulfocarboniques, même lorsqu'elles sont diluées dans une masse gazeuse considérable, à condition d'être employée absolument anhydre. Avant de se rendre dans ces derniers absorbeurs, les gaz étaient desséchés par barbotage dans un flacon contenant de l'acide sulfurique concentré. Le soufre de l'hydrogène sulfuré a été titré dans la solution de sulfure de potassium, formé par une liqueur d'iode, le soufre du sulfure de carbone dans la solution de xanthate alcalin par une solution de sulfate de cuivre, suivant le procédé connu de Grete. Ces Messieurs ont ensuite déterminé le volume gazeux dégagé pendant la durée d'une opération. Dans ce but un four contenant 4 cornues, préalablement vérifiées, a été mis en relation avec un compteur à gaz de 100 becs. Le volume gazeux est assez variable suivant la saison, car les gaz sortent des appareils saturés de vapeurs de sulfure de carbone, dont la tension augmente très rapidement avec la température. En moyenne, ce volume a été trouvé de 31 mètres cubes par jour, pour un temps d'expérience de 12 heures. Cela correspond à une production gazeuse d'environ 13 mètres cubes par cornue et par 24 heures, chaque cornue fournissant pendant ce laps de temps un travail effectif de 20 heures, déduction faite des temps d'arrêt pour la charge, le nettoyage, etc.

L'usine de la *Société marseillaise du sulfure de carbone* à Marseille comprend 27 fours à 4 cornues chacun, soit un total de 108 cornues dont 98 travaillent en moyenne pendant toute la durée de l'année. La consommation journalière s'élève à 13,636 kilogrammes de soufre brut à 2 pour 100 d'impuretés. D'après ce qui précède, la quantité de gaz fournie en 24 heures par l'ensemble des cornues sera de $98 \times 13 = 1274$ mètres cubes qui contiendront $1274 \times 1.414 = 1801.4$ kilogrammes de soufre. En calculant à 300 pour 100 le rendement du soufre en monohydrate sulfurique, la production d'acide réalisable journellement par la combustion de ces gaz est de 5,400 kilogrammes, en nombres ronds. Les gaz sont assez riches pour s'enflammer sans difficulté à la manière du gaz d'éclairage, et la chaleur développée par leur combustion est suffisante pour porter les parois du four à une température très élevée, éminemment favorable à leur transformation intégrale du soufre en acide sulfureux.

L'acide condensé, qu'il est facile d'obtenir entre 48° et 50° Baumé, est très pur et absolument exempt d'arsenic ; comme tel il se recommande tout spécialement pour la fabrication des sirops de fécule, de la glucose, des alcools de mélasse, des eaux gazeuses, etc.

L'application de cet ingénieux procédé d'utilisation des gaz non condensés, breveté et introduit en 1884, par la Société marseillaise dans son usine de Marseille, permet de réduire dans une proportion très notable les pertes en soufre inhérentes à la fabrication du sulfure de carbone. Ces pertes peuvent se chiffrer de la manière suivante :

		Totale.	Pour 100 kil. S mis en œuvre.
Consommation :	13636 kil. de soufre brut à 98° pour 100 de pur......	13.363 kil.	
Récupération :	12000 kil. CS^2 à 84.21 pour 100 S = 10.105,2 kil. S.		75.62
—	5400 kil. H^2SO^4 à 32.65 pour 100 S = 1.763,1 kil. S.		13.12
	Soufre récupéré..........	11.868,3	88.74
	Soufre perdu.............	1.494,7	11.36
	Total..................	13.363,0	100.00

On voit que la perte totale qui est de 24.38 pour 100 du soufre, mis en œuvre, au sortir des condenseurs, a été réduite à 11.26 pour 100, par l'utilisation des gaz non condensés, c'est-à-dire plus de 50 pour 100.

A *Swoszowice*, près Cracovie, où l'on convertit en sulfure de carbone la totalité du soufre extrait des marnes sulfureuses, on emploie une cornue verticale en fonte, de section elliptique (grand axe 1 m. 33, petit axe 0 m. 95) revêtue intérieurement et extérieurement d'une couche d'argile jusqu'à une certaine hauteur. Le couvercle de la cornue porte 2 ouvertures dont l'une est traversée par un tube plongeant presque jusqu'au fond servant à l'introduction du soufre, l'autre par une tubulure qui porte le tuyau de dégagement des vapeurs. Les appareils de condensation consistent en trois cylindres sans fond qui reposent sur une grille dans une cuvette en tôle remplie d'eau et communiquant, à leur partie supérieure à l'aide de larges tuyaux. Le sulfure de carbone condensé se rassemble sous l'eau, au fond de la cuvette. Au sortir des condenseurs, les vapeurs traversent encore un réfrigérant. On charge le charbon dans la cornue toutes les 12 heures, le soufre pulvérisé est introduit par portions successives toutes les 8 ou 10 minutes.

L'appareil fournit, par 24 heures, 400 kilogrammes de sulfure de carbone brut contenant environ 8 à 10 pour 100 de soufre en dissolution, de l'hydrogène sulfuré, etc. On le rectifie par simple distillation au bain-marie. Lorsqu'on emploie du soufre brut, il faut nettoyer les cornues tous les 15 jours ; tous les deux mois seulement, lorsque le soufre est raffiné. Des cornues conduites avec soin peuvent produire environ 10 fois leur poids de sulfure de carbone. MM. *L.* et *E. Labois* ont breveté, en 1880, un appareil pour la fabrication du sulfure de carbone et de l'acide sulfureux par les pyrites. La pyrite mélangée avec une proportion convenable de charbon de bois, tombe par une trémie dans une cornue verticale en fonte chauffée par un foyer dans toute sa hauteur et qui se termine à sa partie inférieure par un tuyau muni d'un registre. Au sortir de la cornue, les vapeurs passent dans un tuyau dans lequel elles sont encore chauffées pour l'achèvement des réactions, le sulfure de carbone est ensuite condensé par les moyens ordinaires. Lorsque la pyrite a perdu 15 pour 100 de son soufre, ce que l'on arrive à juger facilement par l'habitude, on fait tomber la masse dans un four à pyrite en roche dans lequel elle est grillée, pour l'obtention d'acide sulfureux.

L.-J. Baptiste Régi et *C. Folie-Desjardins*, à Toulouse, ont breveté en 1885 un procédé de fabrication du sulfure de carbone par le gypse, l'anhydrite, les sulfates, alcalins ou la masse épurante du gaz. Ces matières sont chauffées au rouge dans une cornue en fer, légèrement inclinée sur le devant, en présence d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Les produits de la réaction sont le chlorure métallique correspondant au sulfate et de l'acide sulfureux qui est dirigé sur du coke, porté à l'incandescence dans une deuxième cornue horizontale en fer. L'acide sulfureux est réduit et le soufre se combine au carbone à l'état de sulfure de carbone qui est recueilli dans les condenseurs. On peut remplacer l'acide chlorhydrique par la silice qui décompose les sulfates au rouge. Dans ce cas, si l'on emploie un sulfate alcalin, il se forme un silicate qui a son emploi dans l'industrie du verre.

D'après les auteurs, on emploie pour produire 100 kilogrammes de sulfure de carbone, 516 kilogrammes de sulfate alcalin, 219 kilogrammes d'acide chlorhydrique ou 270 kilogrammes de silice et 350 kilogrammes de coke.

D'après *Leicester Gréville*, le gaz brut de houille, en outre d'une proportion notable

d'hydrogène sulfuré, renferme encore une certaine quantité de soufre sous forme de sulfure de carbone. L'auteur propose de l'en extraire en faisant passer le gaz, préalablement débarrassé de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré, dans un épurateur spécial où il se trouve absorbé par du sulfure de calcium. Il se forme du sulfocarbonate de calcium qui, par distillation avec la vapeur d'eau, fournit du sulfure de carbone assez pur (il est à remarquer que les sulfocarbonates alcalins donnent naissance, dans les mêmes conditions, au carbonate correspondant avec dégagement d'hydrogène sulfuré). Le sulfure de calcium est préparé avec les gaz non condensés de la fabrication du sulfate d'ammoniaque qui contiennent environ 28.5 pour 100 en volumes d'hydrogène sulfuré et 71.5 pour 100 d'acide carbonique. La masse épurante qui a absorbé le sulfure de carbone présente une couleur orangée claire et une légère odeur de sulfure de carbone. On peut extraire ainsi de 100 mètres cubes de gaz brut 40 à 50 grammes de sulfure de carbone; par distillation de la masse épurante avec la vapeur d'eau on en retire 1 à 2 pour 100.

On purifie ordinairement le sulfure de carbone en le rectifiant au bain-marie dans un alambic en zinc, avec addition d'un peu de chlorure de chaux. *Palmieri* propose d'agiter le sulfure de carbone brut avec 2 à 3 parties de sulfate de cuivre pulvérisé et anhydre, puis de rectifier par distillation sur du sulfate de cuivre desséché.

Singer lave le sulfure de carbone avec de l'eau de chaux, l'additionne ensuite d'environ 1 pour 100 d'une huile grasse incolore et distille avec précaution sous une couche d'eau dans laquelle on a dissous un peu d'acétate de plomb.

Un grand nombre de procédés ont été proposés pour l'application du sulfure de carbone comme insecticide. *Bourdon* recommande son emploi sous forme de vapeurs; *E. Peligot* et *Calla*, en solution aqueuse. D'après *Peligot* un litre d'eau pourrait tenir 4 gr. 162 de sulfure de carbone en dissolution, à la température ordinaire; mais d'après les recherches plus récentes de *Chancel* et *Parmentier*, cette solubilité serait beaucoup moindre et très variable suivant la température, un litre d'eau ne dissoudrait que 2 gr. 04 de sulfure de carbone à la température de 0° et 1 gr. 87 à 15°. *Livache* émulsionne le sulfure de carbone dans une solution de savon additionnée de pétrole et arrive ainsi à en incorporer 200 grammes dans un litre d'eau, avec 150 grammes de savon. *Muller Jacobs* préconise l'emploi d'une solution de sulfure de carbone dans un sulfoléate alcalin. *Lafaurie* solidifie le sulfure de carbone en l'émulsionnant avec une solution d'algue connue sous le nom de *mousse du Japon*. On mélange à la température de 35° à 40° 100 parties d'une solution aqueuse de cette algue avec 80 parties de sulfure de carbone. La masse refroidie est coupée en morceaux que l'on enfouit au pied des vignes. L'évaporation du sulfure de carbone est très lente. Enfin, d'après *Mouillefer*, le meilleur mode d'emploi serait sous forme de sulfocarbonate de potassium qui agit à la fois comme toxique pour l'insecte et comme engrais potassique pour la plante.

Outre ses nombreuses applications basées sur ses propriétés dissolvantes ou toxiques, le sulfure de carbone a été proposé dans ces dernières années comme extincteur de feux de cheminées et essayé dans ce but avec succès à Paris, sa combustion étant bien plus rapide que celle du soufre; en Amérique comme moteur de machines: les vapeurs de sulfure de carbone exercent à la température de 124° une pression de 13 kilogrammes sur 1 centimètre carré, après avoir produit leur effet, elles sont condensées dans un condenseur attenant à la machine; enfin le sulfure de carbone entre dans la composition d'un explosif extrêmement brisant, récemment breveté par M. Turpin sous le nom de *panclastite* et qui est constitué par un mélange de parties égales de sulfure de carbone et d'acide hypoazotique.

ACIDE SULFUREUX, SULFITES ET HYPOSULFITES.

Acide sulfureux. — Nous ne nous occuperons pas, dans cet article, de la production de l'acide sulfureux par grillage des minerais sulfurés en vue de la fabrication de l'acide sulfurique, car cette étude trouvera sa place toute naturelle dans l'article que

nous consacrerons spécialement à cette importante fabrication; mais seulement des procédés récents appliqués pour l'obtention de l'anhydride sulfureux liquide ou de la solution aqueuse de ce gaz; nous passerons ensuite en revue les méthodes nouvelles proposées en assez grand nombre dans ces dernières années pour la condensation et l'utilisation de l'acide sulfureux contenu dans les gaz de grillage des usines métallurgiques.

Pictet prépare l'anhydride sulfureux en dirigeant le gaz sulfureux dans un réfrigérant dont la température est abaissée à — 10° par la volatilisation d'une quantité déjà formée d'anhydride liquide. L'acide sulfureux est produit en réduisant l'acide sulfurique concentré du commerce par le soufre, dans une cornue en fonte chauffée vers 400°. A la température de — 10°, tous les hydrates d'acide sulfureux cristallisent et le gaz se trouve complètement dépouillé de son humidité. Le réfrigérant mesure 18 à 20 mètres de longueur et est légèrement incliné vers le sol. A sa sortie le gaz sulfureux déshydraté se rend dans un gazomètre où il est emmagasiné sous une couche d'huile; il est ensuite aspiré par une pompe qui le refoule dans un condenseur tubulaire en cuivre, constamment refroidi par un courant d'eau froide et dans lequel il est comprimé à la pression convenable pour sa liquéfaction. L'anhydride condensé retourne alors, en filet continu dont on règle la vitesse d'écoulement par une valve, du condenseur au réfrigérant dans lequel il se vaporise de nouveau, déterminant ainsi la déshydratation de nouvelles portions de gaz et refait le même trajet, en passant par le gazomètre et la pompe, jusqu'à ce qu'il se soit accumulé dans le réfrigérant une quantité suffisante d'acide sulfureux liquide que l'on soutire. Tous les 4 ou 5 jours on arrête la marche de l'appareil pour retirer les hydrates d'acide sulfureux qui fondent à + 15°.

R. Pictet et *L. Brelaz*, à Lausanne, ont breveté en 1887, un procédé de préparation de la solution d'acide sulfureux en vue de la fabrication de la cellulose. Le gaz sulfureux, développé dans un four à soufre ou à pyrite, est dirigé dans une tour prismatique en bois, garnie intérieurement de plateaux percillés de trous et dans laquelle on fait ruisseler de l'eau en pluie fine. La solution faible d'acide sulfureux, recueillie au bas de la tour et marquant 1° à 2° à l'aréomètre Baumé, est amenée au degré de concentration nécessaire pour l'attaque des matières ligneuses dans un système de deux chaudières conjuguées que l'on remplit de dissolution sulfureuse faible et qui communiquent entre elles par un tuyau partant de la partie supérieure de l'une d'elles pour plonger presque jusqu'au fond de l'autre. La solution d'acide sulfureux, chauffée dans l'une des chaudières, laisse dégager son gaz qui va enrichir la solution faible et froide contenue dans l'autre chaudron. Le liquide dépouillé de son gaz est évacué par une tubulure au fond du bouilleur. On continue d'alimenter le bouilleur avec la solution faible d'acide sulfureux, jusqu'à ce que le liquide du chaudron non chauffé présente une concentration d'environ 10 pour 100 (3°5-4° Baumé) suffisante pour l'attaque des matières ligneuses.

Haenisch et *Schrœder* ont breveté en 1883 un procédé d'extraction de l'acide sulfureux des gaz de grillage des usines métallurgiques et en général de tous les mélanges gazeux dans lesquels il est contenu, qui permet d'obtenir cet acide, soit sous forme anhydre et liquide, soit en dissolution aqueuse concentrée, soit à l'état de gaz très riche ou même pur. Le principe de cette méthode consiste à absorber l'acide sulfureux par l'eau et à le dégager ensuite de sa solution aqueuse sous l'influence de la chaleur communiquée par les gaz de grillage eux-mêmes, avec récupération partielle de cette chaleur, la solution épuisée et chaude servant à réchauffer la solution froide, avant son introduction dans les chaudières, de telle sorte que la consommation de combustible se trouve réduite à un minimum très faible. Les gaz de grillage, convenablement refroidis après avoir cédé leur chaleur à la solution sulfureuse, sont aspirés par un ventilateur dans une tour garnie de coke ou simplement de lattes en bois et dans laquelle on fait ruisseler de l'eau froide. La solution froide, emmagasinée dans un bassin au pied de la tour, s'écoule d'abord dans un appareil réchauffeur dans lequel sa température s'élève de 15° à 85° au contact du liquide dépouillé de son gaz au

sortir des chaudières et dont la température se trouve ainsi abaissée de 95° à 25° environ. Ce réchauffeur se compose d'un grand nombre de plaques de plomb (20 à 30) de 3 millimètres d'épaisseur superposées de manière à former une série de chambres de 4 centimètres de hauteur. La solution faible et froide, au sortir de la tour de condensation, pénètre dans la chambre inférieure du réchauffeur et s'élève ensuite, par une communication latérale dans la troisième chambre et ainsi de suite dans les chambres de numéro impair, les chambres de numéro pair recevant le courant d'eau chaude épuisée arrivant des chaudières dans une direction perpendiculaire au courant d'eau froide. Au sortir du réchauffeur, la solution d'acide sulfureux tombe directement dans une série de bassines fermées en plomb disposées, un peu en contre-bas du réchauffeur, sur la conduite en maçonnerie qui dirige les gaz de grillage dans la tour. Le gaz sulfureux dégagé à une température voisine de l'ébullution se rend d'abord dans un serpentin refroidi extérieurement par un courant d'eau froide, puis dans un cylindre en plomb garni de coke et dans lequel on injecte de l'acide sulfurique concentré à 60°-62° pour absorber complètement l'humidité; il est ensuite aspiré par une pompe qui le refoule dans un serpentin en cuivre et le comprime au point de liquéfaction (2-3.5 atmosphères, suivant la saison). L'anhydride liquide est enmagasiné dans un autoclave d'où on le soutire, pour l'expédition, en bombes de 500 kilogrammes. Il renferme 99.8 pour 100 So^2.

Le liquide chaud des chaudières, qui retient encore de petites quantités de gaz sulfureux, tombe avec l'eau condensée dans le premier serpentin dans une tour en plomb de 4 à 5 millimètres de hauteur et de 2 mètres de diamètre dite « tour de désacidification », garnie de plateaux en plomb disposés en chicane et dans laquelle on insuffle un courant d'air. Le gaz sulfureux tenu encore en dissolution se dégage et va rejoindre dans le premier serpentin, celui dégagé dans les chaudières. La solution épuisée, mais encore chaude, est prise au bas de la tour par une pompe qui l'élève dans un réservoir supérieur d'où elle s'écoule dans le réchauffeur.

Ce procédé est appliqué depuis quelques années déjà en Westphalie et en Silésie pour l'utilisation des gaz de grillage de la blende qui contiennent environ 6 pour 100 en volume d'acide sulfureux. Les gaz qui s'échappent de la tour d'absorption ne contiennent plus que 0.05 pour 100 SO^2, et la solution obtenue en renferme 12 kilogrammes par mètre cube. A l'usine de Hamborn, une partie de l'acide sulfureux est traitée pour soufre, par réduction avec le charbon. Le procédé pourrait s'appliquer avantageusement à la récupération de l'acide sulfureux dégagé et perdu dans la fabrication du verre par le sulfate de soude, la silice et le charbon, et dans la fabrication de l'outremer il permet d'obtenir, avec des gaz ne contenant que 1 pour 100 d'acide sulfureux, une solution d'acide sulfureux renfermant 3 kilogrammes So^2 par mètre cube; la consommation de charbon est très faible et est occasionnée, pour la plus grande partie, par le mouvement des pompes et ventilateurs.

L'acide sulfureux anhydre ou en solution aqueuse a reçu dans ces derniers temps de nombreuses applications, notamment pour la fabrication de la cellulose, pour le blanchiment de la laine, de la soie, des plumes, de la pâte à papier, etc., pour le traitement des jus sucrés de betteraves, pour la fabrication de la glace, etc.

De très nombreuses méthodes ont été proposées pour utiliser l'acide sulfureux des gaz de grillage de minerais pauvres et pour les rendre en même temps inoffensifs pour le voisinage des usines. On sait que ces gaz, généralement trop pauvres en acide sulfureux pour pouvoir être employés avantageusement à la fabrication de l'acide sulfurique, exercent une influence désastreuse sur la végétation lorsqu'ils sont directement évacués dans l'atmosphère. C'est ainsi que les environs des usines à zinc, notamment de la Vieille-Montagne, en Belgique, de Stollberg, en Prusse rhénane, ont été absolument dévastés dans un rayon considérable. L'emploi de cheminées élevées est insuffisant, il dilue les gaz dans les hautes régions de l'atmosphère et permet de garantir ainsi de leur atteinte les proches environs des usines, surtout par un temps sec; mais il ne diminue pas la quantité absolue de gaz nuisible évacuée dans l'atmosphère et par les

temps humides, l'acide sulfureux, dissous par les brouillards ou la pluie, est ramené vers le sol à une distance plus ou moins considérable de son lieu de production.

L'absorption du gaz sulfureux par un lait de chaux, dans des tours d'absorption à travers lesquelles on aspire les gaz, a donné d'assez bons résultats ; mais ce procédé est fort coûteux ; l'utilisation de la chaux est mauvaise si le lait n'est pas très finement tamisé et les frais de main-d'œuvre pour la préparation d'énormes quantités de lait sont considérables.

On a aussi essayé l'absorption par l'acide sulfurique concentré à 60°-62° dans des tours ou des caisses en plomb. Mais l'acide sulfurique ne retient que les vapeurs blanches de monohydrate sulfurique qui accompagnent l'acide sulfureux, en faible proportion du reste, et qui se produisent par la combinaison de l'anhydride formé pendant le grillage avec la vapeur d'eau fournie par le combustible. Or, l'acide sulfurique exerce sur la végétation une action bien moins nuisible que l'acide sulfureux. *Schnabel* a proposé, en 1881, d'absorber le gaz sulfureux par l'oxyde ou le carbonate de zinc ; le mélange de sulfite et de sulfate obtenu est, après dessiccation, grillé dans des fours à moufle avec addition d'une petite quantité de charbon pour opérer la réduction du sulfate. Les gaz développés sont très riches en So^2 et peuvent être employés à la fabrication de l'acide sulfurique ; toutefois il paraît douteux que l'acide ainsi produit puisse couvrir les frais du procédé. *H. Precht* a préconisé dans le même but, en 1881, l'emploi du manganèse calciné ou carbonaté ou encore de l'alumine hydratée ; *Maxvell Lyte*, celui de l'hydrate de fer ou de l'hydrate de zinc. Le mélange de sulfite et de sulfate, additionné de 1 à 2 pour 100 de charbon pulvérisé, est grillé comme dans le procédé Schnabel, dans un four à moufle pour la récupération de l'acide sulfureux et la régénération de la matière absorbante.

D'après *H. Allen*, à Sheffield (brevet anglais, 1879), les gaz de grillage après avoir traversé une chambre à poussières, sont dirigés dans une série de tuyaux sécheurs garnis de coke ou de briques concassées, humectées d'acide sulfurique. Ils pénètrent ensuite dans une tour garnie de charbon de bois, préalablement chauffé au rouge, puis refroidi dans une atmosphère d'azote. Le gaz sulfureux est absorbé par le charbon qui laisse passer les autres gaz. Lorsque le charbon est saturé de gaz, l'appareil absorbeur est hermétiquement fermé et mis en relation avec une pompe à vide, ou bien chauffé entre 300° et 400°. On peut aussi combiner les deux moyens. L'anhydride sulfureux est mis en liberté dans un grand état de pureté.

Parmi tous ces procédés celui de *Haenisch* et *Schrœder*, qui vient d'être décrit plus haut, est le plus efficace au point de vue de la purification de l'atmosphère dans les centres d'exploitations métallurgiques et le plus avantageux au point de vue de l'utilisation de l'acide sulfureux. C'est le seul qui se soit introduit dans la pratique, concurremment avec le procédé à la chaux, déjà ancien.

John et *James Addie* produisent l'acide sulfureux par l'action de la silice et d'un courant d'air sur la pyrite chauffée au rouge blanc dans un four à cuve. L'air est insufflé à la base du four. Le mélange entre en fusion, le fer se combine avec la silice sous forme de scorie que l'on retire de temps en temps ; l'acide sulfureux accompagné d'une forte proportion de soufre, mis en liberté, est dirigé au sortir du four dans une série de tuyaux dans lesquels on injecte de l'air chaud pour déterminer la combustion complète du soufre (brevet anglais, 1886).

D'après *P. Hart* (brevet anglais, 1885), l'acide sulfureux est préparé en vue de la fabrication des sulfites et bisulfites, en attaquant dans une cornue en fonte la pyrite de fer, la blende ou d'autres sulfures métalliques, finement pulvérisés par de l'acide sulfurique à 61°/62° Baumé. A la température de 150° on obtient un courant régulier de gaz sulfureux très pur (?)

Sulfites et bisulfites. — Le bisulfite de soude est beaucoup employé depuis quelque temps à la place de l'hyposulfite comme antichlore pour les matières blanchies par le chlore, pour le lavage de la laine, la conservation de la bière, du vin, des viandes, etc.

Dans une grande soudière française, les vapeurs d'acide sulfureux, développées par la combustion du soufre sur la sole d'un petit four, sont refroidies, au sortir du four, dans un réfrigérant vertical en plomb entouré d'eau froide; elles passent ensuite dans un deuxième cylindre en plomb, rempli de coke, également entouré d'un manchon réfrigérant et dans lequel elles sont débarrassées par filtration des poussières entraînées, puis elles sont dirigées dans un tour cylindrique en plomb, de 5 à 6 mètres de hauteur et de 1 mètre à 1 m. 50 de diamètre, garnie de cristaux de soude que l'on entasse sur un sommier composé de barreaux de fer entourés de plomb. La tour est en relation avec une cheminée de l'usine, qui détermine le tirage du four que l'on peut régler à l'aide d'une lanterne munie d'un diaphragme percé de trous que l'on bouche à volonté. Les cristaux absorbent l'acide sulfureux en perdant leur eau de cristallisation et en dégageant de l'acide carbonique; la solution de bisulfite formée ruisselle constamment dans la cuvette, qui forme joint hydraulique avec les parois de la tour et dont le niveau est maintenu constant à l'aide d'un trop-plein par lequel la solution s'écoule dans un réservoir en bois doublé de plomb. Elle marque 35° à 40° à l'aéromètre Baumé. Par le repos, le fond et les parois du réservoir se tapissent de beaux cristaux qui servent à fabriquer du sulfite neutre; à cet effet, on les sature avec des cristaux dans une chaudière en fer, on abandonne pendant quelques jours au repos, puis on siphonne la liqueur claire et on laisse cristalliser. Le bisulfite de soude se livre généralement au commerce en solution à 35°, 30° ou 20° Baumé. *Ch. Kudelski*, à Tiffanges (Vendée), a breveté en 1882 le procédé suivant pour l'obtention des sulfites alcalins : on mélange dans des récipients munis d'un agitateur une solution de sulfate de soude avec de la chaux ou du carbonate de chaux et l'on dirige ensuite un courant de gaz sulfureux. Il se forme du sulfate de chaux et du sulfite de soude qui reste en solution :



$$Na^2SO^4 + CaO^2H^2 + SO^2 = Na^2SO^3 + CaSO^4 + H^2O.$$

Les barattes sont réunies en batteries, de telle sorte que la solution de sulfate de soude pénètre dans la première, tandis que la solution de sulfite, tenant le gypse en suspension, s'écoule de la dernière. Ce procédé s'applique d'une manière générale à la fabrication des sulfites employés pour le traitement des matières ligneuses; il suffit d'employer à la place du sulfate de soude, une solution de sulfate de potasse, de magnésie ou d'ammoniaque, suivant que l'on veut obtenir les sulfites de l'une ou de l'autre de ces bases.

M. *Walton* a breveté, en 1880, un procédé de fabrication continue des sulfites et bisulfites alcalins : on fait couler une solution alcaline dans une série de récipients clos et étagés, à la rencontre d'un courant de gaz sulfureux dirigé dans le récipient inférieur. Les récipients communiquent entre eux à la partie inférieure par un tuyau d'écoulement pour la solution, à la partie supérieure par des tuyaux coudés pour le passage des gaz.

J.-M. Callet propose de préparer le sulfite de sodium à l'état sec en faisant agir l'acide sulfureux sur la soude caustique pulvérisée (brevet anglais, 1886).

D'après *Tauber* (brevet allemand, 1887), lorsqu'on dirige un courant de gaz ammoniac et d'acide sulfureux en proportion déterminée dans une solution refroidie de sel marin jusqu'à réaction faiblement acide, il se forme du chlorure d'ammonium et un sulfite double d'ammonium et de sodium que l'on sépare, par essorage, du chlorhydrate d'ammoniaque adhérent. Ce sel se transforme en sulfite de sodium lorsqu'on le chauffe à 110° environ, il se dégage de la vapeur d'eau, de l'ammoniaque et de l'acide sulfureux que l'on fait resservir à la fabrication du sel double. Si on le décompose à l'ébullition par la chaux, on obtient du sulfite neutre de calcium insoluble, de la soude caustique et de l'ammoniaque qui se dégage.

H. Deck (brevet anglais, 1887) prépare le sulfite et le bisulfite d'ammonium avec les eaux ammoniacales du gaz préalablement débarrassées du soufre par un traitement à l'oxyde de fer. L'ammoniaque est séparée par distillation et dirigée, en même temps qu'un courant d'acide sulfureux, dans un condenseur contenant de l'eau. La solution se

concentre peu à peu sans qu'il soit nécessaire de recourir à la chaleur, et le sulfite ou le bisulfite d'ammonium cristallisent. Le sulfite d'ammonium, employé comme engrais, donne, paraît-il, de meilleurs résultats que le sulfate.

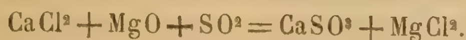
Les *bisulfites de calcium et de magnésium*, ou plutôt une solution aqueuse des sulfites neutres dans un excès d'acide sulfureux, se préparent, d'après le procédé de *Mitscherlich*, en dirigeant un courant de gaz sulfureux dans une tour garnie de fragments de calcaire ou de magnésite sur lesquels on fait ruisseler de l'eau. Le bisulfite de chaux en solution marque 12-15° Baumé; le bisulfite de magnésie, 25° Baumé.

D'après *A. Franck* (1886), on n'obtient, par ce procédé, que des solutions faibles par suite de l'oxydation partielle du gaz sulfureux dans la tour, en présence de l'oxygène en excès. L'auteur recommande l'absorption de l'acide sulfureux dans un lait de chaux; l'absorption doit être déterminée par refoulement du gaz sous pression dans le lait de chaux, et non par aspiration; on obtient ainsi des solutions plus riches, dont on peut faire varier à volonté la concentration.

Hasenclever a déjà breveté, en 1879, la fabrication du bisulfite de chaux par absorption de l'acide sulfureux des gaz de grillage dans des tours à l'intérieur desquelles on fait ruisseler un lait de chaux. *Mac Dougall* a breveté, en 1884, l'absorption de l'acide sulfureux dans un système de barattes munies d'agitateurs et refroidies extérieurement par une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau froide.

D'après *Powel*, le sulfite de calcium est préparé par voie sèche en dirigeant, comme dans la fabrication du chlorure de chaux, le gaz sulfureux desséché sur une couche de chaux hydratée blutée ou de carbonate de chaux pulvérisé, dans une série de chambres en plomb.

J.-W. Kyraston (brevet anglais, 1884) propose de fabriquer le bisulfite de calcium en préparant d'abord du sulfite neutre par absorption de gaz de grillage dans un lait de chaux. On traite ensuite le sulfite neutre par un courant d'acide sulfureux pur dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfite de magnésie. Ou bien l'on traite par l'acide sulfureux une solution de chlorure de calcium tenant de la magnésie en suspension :



$$CaCl^2 + MgO + SO^2 = CaSO^3 + MgCl^2.$$

La réaction s'effectue dans une tour garnie intérieurement de briques, dans laquelle on fait ruisseler la solution de chlorure de calcium, additionnée de magnésie, à la rencontre du gaz sulfureux. La solution recueillie au bas de la tour renferme du chlorure de magnésium tenant le sulfite de calcium en suspension, et un très léger excès d'acide sulfureux. Après dépôt du sulfite de calcium, on soutire la solution claire du chlorure de magnésium, on la concentre entre 25-30° Baumé, puis on la chauffe, dans un chaudron en fer, avec une certaine quantité de marcs de soude; il se dégage de l'hydrogène sulfuré et l'on obtient un résidu de chlorure de calcium, de magnésie et de carbonate de chaux, mélangé avec les matières insolubles de la charrée. On le dissout dans l'eau et on le traite par l'acide sulfureux pour l'obtention du sulfite de chaux. Cet ingénieux procédé nous paraît devoir mériter l'attention des fabricants de soude Leblanc, qui, du reste, produisent la plupart des sulfites et bisulfites alcalins comme produit accessoire; ils y trouveraient peut-être un emploi avantageux de la solution de chlorure de calcium résiduel du procédé Weldon combiné, dans une certaine proportion, avec l'utilisation des marcs de soude, l'hydrogène sulfuré pouvant être traité, soit pour soufre par le procédé Claus, soit après combustion pour acide sulfurique dans les chambres de plomb.

Le bisulfite de chaux a reçu, dans ces dernières années, une application très étendue dans la fabrication de la cellulose, des pâtes de bois, de paille, de jute, etc., pour la fabrication du papier. Son emploi dans cette fabrication a été breveté par *Mitscherlich* en 1878. Précédemment, en 1866, *Tilghman* avait déjà breveté en Angleterre l'emploi

de l'acide sulfureux, avec addition d'une petite quantité d'alcali ou de chaux, pour la désagrégation des fibres de bois. Sur la réclamation de plusieurs fabricants de papier allemands, parmi lesquels notamment M. Behrend, et sur les rapports présentés par les professeurs v. Mayer et A. Baeyer, commis pour expertise, la commission impériale allemande des brevets, dans sa séance du 11 octobre 1883, a prononcé la nullité du brevet Mitscherlich, en ce qui concerne l'emploi du bisulfite de calcium, se basant sur l'antériorité du brevet Tilghman, tombé dans le domaine public, quoique Tilghman n'ait pas spécifié, dans ses brevets, l'emploi du bisulfite de calcium spécialement préparé en vue de la désagrégation des matières ligneuses. On sait que le chancelier de l'empire, en sa qualité de gros fabricant de papier, était personnellement vivement intéressé à l'annulation des brevets Mitscherlich.

L'emploi des bisulfites de calcium, de magnésium et de sodium, en solution à 4-5° Baumé, a été breveté en France, en 1881, par *D.-V. Francke*, pour la désagrégation des matières ligneuses.

Ekmann recommande spécialement, dans le même but, l'emploi du bisulfite de magnésie; l'avantage qui en résulte réside dans la solubilité du sulfate de magnésie formé que l'on peut facilement enlever par lavage, tandis que, par l'emploi du bisulfite de chaux, le sulfate de chaux reste incorporé à la pâte. On obtient, par conséquent, des pâtes plus pures par l'emploi du bisulfite de magnésie qui, à poids égaux, est du reste plus riche en acide sulfureux que le bisulfite de calcium.

C.-D. Ekman et *W.-B. Espeut* ont également breveté l'emploi du sulfite neutre de magnésie pour le traitement des jus sucrés de canne (1882).

D'après *E. Jensch*, le sulfite de calcium, que l'on obtient en quantités considérables en Silésie en absorbant l'acide sulfureux du gaz de grillage dans un lait de chaux, présente une grande importance comme matière fertilisante, car il s'oppose bien mieux que la kaïnite et le gypse, à la volatilisation de l'ammoniaque dans les engrais d'origine animale. Le produit commercial renferme en moyenne 71 pour 100 de sulfite et 13-15 pour 100 de sulfate de calcium, soit environ 85 pour 100 de composés capables de fixer l'ammoniaque.

R. Englert et *F. Becker*, à Prague, préconisent l'emploi du *sulfite d'alumine* pour la purification des jus sucrés de betterave. Le sulfite d'alumine peut être employé indifféremment à l'état acide, neutre ou basique, mais de préférence en solution saturée d'acide sulfureux. On l'obtient en dissolvant de l'alumine hydratée dans un excès d'acide sulfureux. La solution a une densité de 1.167 (20°,5 Baumé) et renferme 4.37 pour 100 d'alumine et 13.90 pour 100 d'anhydride sulfureux. Si l'on ajoute un excès d'alumine, que l'on agite à froid et que l'on filtre rapidement, on obtient une solution de sulfite normal d'alumine $Al^2(SO^3)^3$; mais cette solution est très instable et laisse déposer rapidement un sel basique lorsqu'on la chauffe ou lorsqu'elle est simplement exposée au contact de l'air. La solution laisse dégager de l'acide sulfureux et se transforme peu à peu en sulfate d'alumine. Toutes les combinaisons de l'alumine avec l'acide sulfureux se comportent de même, et il a été impossible jusqu'ici de préparer le sulfite d'alumine à l'état solide.

Wade prépare le bisulfite d'alumine par double décomposition de l'alun de potasse avec le sulfite de soude. Le sulfite formé est dissous dans l'acide sulfureux aqueux, la solution cristallise à froid (?). Le bisulfite peut être précipité de sa solution par l'alcool. Ses propriétés antiseptiques se rapprochent de celles du sublimé, de telle sorte qu'il peut être employé pour la conservation des produits alimentaires (1888).

La plupart des soudières françaises qui travaillent par le procédé Leblanc fabriquent, comme produit accessoire, des sulfites et bisulfites alcalins.

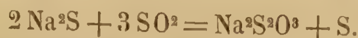
Signalons aussi, à la section belge, dans les vitrines de MM. David et Debouche, fabricants à Moustiers-sur-Sambre, et de M. V. Wérotte, industriel à Liège, une collection complète de sulfites et bisulfites alcalins et alcalino-terreux.

HYPOSULFITE DE SOUDE.

L'hyposulfite de soude est généralement fabriqué, dans les soudières Leblanc, par le procédé de E. Kopp, qui consiste à préparer d'abord de l'hyposulfite de calcium en traitant par l'acide sulfureux les eaux jaunes de lessivage des marcs de soude préalablement bouillis avec un léger excès de soufre; le sel calcaire est transformé en sel sodique par double décomposition avec le sulfate de soude en solution.

W. Moody a breveté, en 1877, un procédé qui consiste à faire ruisseler dans une tour de condensation garnie de coke, une solution de sulfure de sodium à la rencontre d'un courant de gaz sulfureux.

T. Raynaud (brevet anglais, 1886) utilise la même réaction de l'acide sulfureux sur le sulfure de sodium :



$$2\,Na^2S + 3\,SO^2 = Na^2S^2O^3 + S.$$

Le sulfure de sodium est obtenu par la réduction du sulfate de soude à l'aide du charbon. La masse est dissoute dans l'eau et bouillie avec addition de chaux et de soufre pour convertir en sulfure le carbonate de soude qui a pu se former. On dirige ensuite dans la solution un courant d'acide sulfureux.

D'après *E. Donath* et *F. Müllner*, on fait bouillir une solution de sulfure de calcium, obtenu par réduction du gypse, avec du peroxyde de manganèse finement divisé (boue Weldon). Il se forme de l'hyposulfite de calcium suivant l'équation :



$$2\,CaS + 8\,MnO^2 + 4\,H^2O = CaS^2O^3 + CaO^2H^2 + 4\,Mn^2O^3.$$

On le convertit en hyposulfite de soude par double décomposition avec le carbonate ou le sulfate de soude.

Il est douteux que tous ces procédés plus ou moins nouveaux soient plus avantageux et plus économiques que le traitement des marcs de soude par le procédé de E. Kopp (1).

(A *suivre.*)

L'Exposition universelle jugée par une grande nation.

Nous avons cru inutile de donner sur l'Exposition notre opinion personnelle, que l'on aurait pu croire intéressée, comme Français; mais nous pouvons donner celle d'une nation libre et indépendante, et qui, sachant accomplir elle-même de si grandes choses, est compétente dans ses appréciations et ses jugements. Dr Q.

Nous lisons dans le *New-York Sun :*

« La grande Exposition de Paris montre ce que peuvent accomplir le patriotisme et l'amour-propre national. Le vaste palais construit par Frédéric le Grand après la guerre de Sept ans, pour prouver que la Prusse n'était pas épuisée, était une bagatelle auprès de cette œuvre triomphante de la France.

« On est émerveillé des ressources financières d'une nation qui a, pendant trente-cinq ans, prodigué sans relâche son sang et ses trésors, et qui, en cet an de grâce 1889, peut présenter une Exposition universelle d'une grandeur et d'une magnificence telle

(1) L'auteur de ce rapport est redevable d'un certain nombre de renseignements intéressants sur l'industrie marseillaise du soufre et du sulfure de carbone à MM. Boude, raffineur de soufre, E. Lombard, L. Coupier et F.-J. Dorion, ingénieurs à Marseille. Il se fait un plaisir et un devoir de leur en exprimer ici toute sa gratitude.

qu'on peut dire que tout ce qui a jamais été entrepris dans ce genre est aujourd'hui surpassé.

« Les bâtiments, ou plutôt les palais érigés pour cette exposition, sont un sujet d'étude suffisant, sans considérer les trésors qu'ils contiennent. Les audacieuses conceptions de l'ingénieur, les combinaisons uniques de la terre cuite et du fer chaudement colorés, les dômes émaillés, les figures colossales, tout atteste aux yeux de l'artiste expérimenté le génie inventif et exécutif de ce merveilleux peuple français.

« Vue du sommet de la tour Eiffel, cette œuvre prodigieuse de la science moderne offre un spectacle étourdissant.

« Le Champ de Mars, les colossales constructions qui l'envahissent, le Trocadéro et les Invalides réunis, l'éblouissant éclat des couleurs, l'inconcevable gaieté et l'animation de la scène, tout produit sur l'esprit une impression telle que jamais invention humaine n'en a créé.

« Tous les spectacles qui ont été offerts à la contemplation des hommes, qu'ils aient été créés par l'industrie d'un peuple ou par l'orgueil d'un conquérant, pâlissent et sont insignifiants devant l'Exposition actuellement en cours à Paris.

La voir et l'étudier jour par jour, c'est toute une éducation libérale et une toute-puissante incitation au progrès et à l'effort.

« Et maintenant, il y a là une source de profond intérêt pour tout citoyen de New-York et de tout citoyen des États-Unis. Nous allons avoir nous-mêmes une exposition, et nous voulons la faire à la hauteur de notre dignité et de notre rang parmi les peuples du monde. Nous ne la mesurerons pas d'après ce que viennent de faire les Français ou ce que nous avons nous-mêmes fait dans le passé; mais nous en ferons une expression juste et aussi complète que possible de la part que nous avons apportée au progrès humain et à l'avancement de la société dans le siècle merveilleux où nous vivons.

« Il convient, par conséquent, que nous nous tournions, pour nous en inspirer, vers le splendide spectacle qui attire toute l'Europe sur les bords de la Seine, afin d'en apprendre tout ce qui peut nous être utile et tout ce qui est capable de soutenir notre énergie dans l'accomplissement de notre tâche. »

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 22 juillet. — M. Boussinesq offre à l'Académie, en son nom et de la part des éditeurs MM. Gauthier-Villars et fils, un exemplaire de ses *Leçons synthétiques de mécanique générale, servant d'introduction au cours de mécanique physique de la Faculté des sciences de Paris* (publiées par les soins de MM. *Legay* et *Vigneron*, élèves de la Faculté).

— M. le Ministre de l'instruction publique informe l'Académie que la cérémonie d'inauguration des nouveaux bâtiments de la Sorbonne aura lieu le lundi 5 août, à 3 heures, sous la présidence de M. le Président de la République.

— M. Faye présente à l'Académie, au nom du Bureau des longitudes, le volume de la « *Connaissance des temps* pour 1891 ». C'est le 212e volume d'une éphéméride dont le premier a été publié, il y a 210 ans, par l'académicien Picard.

Les nombreuses améliorations qui ont été successivement apportées à cette publication ont eu pour but de la maintenir constamment au niveau des exigences croissantes de la science et de la navigation.

— M. J. Bertrand informe l'Académie de la perte que vient de faire la science par la mort de M. *Gilberto Govi*, décédé subitement à Rome. Il rappelle les remarquables travaux de l'éminent physicien et les communications si intéressantes faites par lui à l'Académie sur l'histoire de la science. M. Govi comptait parmi nous de nombreux amis. Sa perte sera vivement regrettée en France.

— Résumé des observations solaires, faites à l'observatoire du collège romain, pendant le deuxième trimestre de 1889; par M. P. Tacchini.

— M. Jules Fenyi sigale et décrit deux éruptions sur le soleil.

— Restitution de la méridienne et de la courbe du temps moyen tracées par Monge sur le mur de l'école du génie de Mézières, aujourd'hui la Préfecture des Ardennes. Note de M. le commandant Cochard, présentée par M. C. Wolf.

« Le pilastre de l'angle est de l'aile droite de la façade méridionale de l'hôtel de la Préfecture de Mézières (ancienne école du génie) portait les vestiges d'une méridienne du temps vrai, d'une courbe du temps moyen et d'une division en lignes zodiacales et trentièmes de divisions zodiacales; une plaque percée d'un trou et fixée au mur donnait la trace de la marche du soleil. Ce cadran solaire avait été fait par Monge. Sur l'invitation de M. le maire de Mézières, j'en ai fait la restitution. L'ordre que j'ai suivi pour ce travail est le suivant : »

Suit cette description.

« Le cadran de Monge a $5^{m},20$ de hauteur, distance prise sur la méridienne entre les deux solstices.

« Le cadran ne portant pas de date, j'ai été amené à chercher des renseignements à ce sujet dans la vie de Monge et dans l'histoire de l'école du génie de Mézières.

« Monge, en sortant du collège des oratoriens de Beaune, avait professé la physique à Lyon : l'abbé Nollet, qui professait ce cours à l'école du génie de Mézières, le fit venir et il débuta comme dessinateur dans la classe de coupe de pierre et de charpente, que le chevalier de Chastillon, fondateur de l'école de Mézières en 1748, avait organisée dans les ateliers de l'école du génie pour les enfants des ouvriers du pays : l'abbé Bossut, professeur de mathématiques à l'école du génie, le fit bientôt nommer répétiteur de mathématiques, puis professeur de physique, le 25 juin 1770, quand la chaire de l'abbé Nollet devint vacante. Le 31 décembre 1776, Monge fut nommé professeur de physique et de mathématiques pratiques.

« C'est à cette époque que l'école du génie de Mézières a atteint son apogée. Malgré les oppositions que Monge rencontrait, il avait fini par faire passer dans l'enseignement de l'école les méthodes si heureuses et si fécondes de la géométrie descriptive dont il était l'inventeur. Ces méthodes si simples, si uniformes, se trouvèrent en conflit avec les pratiques consacrées par l'usage et par la tradition; ce ne fut qu'après de longs débats et avec l'appui de l'abbé Bossut, qui avait su apprécier la valeur du jeune professeur, que Monge sortit victorieux de cette longue lutte.

« En 1780, Monge fut nommé membre de l'Académie des sciences (classe de géométrie); à la fin de 1783, il fut désigné puur la place d'examinateur des gardes-pavillons de la marine. Le 24 décembre 1784, le ministre de la guerre le releva de ses fonctions de professeur à l'école de Mézières et, en considération des services qu'il avait rendus à cette école, lui décerna une pension de 1,000 livres.

« L'hôtel de la Préfecture des Ardennes est établi dans l'aile droite des anciens bâtiments de l'école du génie de Mézières, supprimée et transportée à Metz en 1794. Cette dernière avait été construite en 1780, à la place de l'hôtel du gouvernement.

« Monge fit donc son épure de la méridienne du temps moyen de Mézières à une époque comprise entre 1780 et 1784, date de son départ. »

— Sur les variations dans l'intensité du courant pendant l'électrolyse. Note de M. N. Piltschikoff, présentée par M. Lippmann.

— Sur les franges d'interférence produites par des sources lumineuses étendues. Note de M. J. Macé de Lépinay.

— Sur la double réfraction elliptique du quartz. Note de M. F. Beaulard, présentée par M. Lippmann.

— Sur le chromite de zinc et le chromite de cadmium. Note de M. G Viard, présentée par M. Troost.

— Sur la formation, aux températures élevées, de platinates alcalins et alcalino-terreux cristallisés. Note de M. Gustave Rousseau, présentée par M. Troost.

« Au cours de mes recherches sur les ferrites et les cobaltites, et d'expériences encore inédites sur la production d'aluminates alcalins hydratés par voie ignée, j'ai eu l'occasion d'observer la corrosion rapide des creusets de platine par les fondants basiques. Les produits obtenus étaient souvent mêlés à du platine métallique; parfois aussi, quand les fondants étaient très alcalins, les cristaux recueillis renfermaient des proportions assez considérables de bioxyde de platine, uni aux oxydes de cobalt, de fer ou d'aluminium. Cette formation inattendue, entre 800° et 1300°, de platinates alcalins et alcalino-terreux m'a paru réclamer une étude spéciale.

« En dehors de l'intérêt que peut présenter la permanence de ces composés aux températures élevées, j'ai pensé que la connaissance exacte des conditions où ils prennent naissance serait de quelque utilité aux chimistes, chaque jour plus nombreux, qui poursuivent la reproduction des espèces minérales par la voie sèche.

« Mes recherches ont porté sur le platinate de baryte et sur le platinate de soude, qui correspondent à deux types bien distincts.

« *Platinate de baryte.* — Il suffit de chauffer quelques heures vers 1100°, dans un creuset de platine découvert, un mélange à poids égaux de chlorure ou de bromure de baryum et de baryte hydratée, pour obtenir une quantité notable de cristaux de platinate de baryte. On réalise une formation plus régulière de ce composé, et on l'obtient en cristaux mieux définis, en partant du platinate amorphe formé par double décomposition au sein même du fondant. Pour cela, on introduit 10 grammes environ de baryte caustique dans un creuset de platine; on y verse assez d'eau pour former une pâte liquide à laquelle on ajoute 1 gramme de chlorure platinique. Le magma est desséché avec précaution, puis on y incorpore une quantité déterminée de chlorure ou de bromure de baryum. On a formé ainsi une série de mélanges dont l'alcalinité variait dans des limites étendues, et on les a soumis à l'action de températures diverses.

« *Platinate de soude.* — Le platinate de soude amorphe, formé par double décomposition en introduisant une petite quantité de bichlorure de platine dans un excès de soude caustique, ne cristallise pas nettement quand on porte le creuset de platine qui contient le mélange à la température où l'alcali se vaporise. Dès que toute la soude est volatilisée, le platinate subit une décomposition lente au sein du chlorure de sodium. On observe un dégagement continu de bulles gazeuses; le précipité devient plus dense, sans prendre cependant une forme cristalline bien définie, puis il finit par se détruire en laissant un résidu de platine spongieux.

« L'attaque du platine métallique par un mélange de soude caustique avec un agent minéralisateur, tel que le chlorure de sodium, permet d'obtenir facilement le platinate de soude cristallisé en belles lamelles hexagonales. On obtient un rendement plus avantageux que celui obtenu aux dépens des parois du creuset, en ajoutant de la mousse de platine au mélange. »

— Sur les tungstates et les vanadates ammoniaco-cobaltiques. Note de M. Ad. Carnot, présentée par M. Friedel.

— Sur l'acide diéthylamido-α-propionique. Note de M. E. Duvillier, présentée par M. Friedel.

— Recherches sur l'application de la mesure du pouvoir rotatoire à l'étude des combinaisons qui résultent de l'action de l'acide malique sur le molybdate d'ammoniaque. Note de M. D. Gernez, présentée par M. Duclaux.

— Recherche et dosage du bicarbonate de soude dans le lait. Note de M. L. Padé, présentée par M. Schützenberger. Le *Cosmos* analyse ainsi la note compliquée de M. L. Padé. « Le bicarbonate de soude est le sel le plus fréquemment ajouté au lait pour retarder la formation du coagulum.

« Lorsqu'on incinère le lait pour doser l'alcalinité de ses cendres, les deux tiers environ du carbonate de soude se transforment en phosphate de soude et carbonate de chaux, en réagissant sur le phosphate de chaux que contient le lait.

« D'après cette transformation, les cendres d'un lait additionné de bicarbonate de soude contiennent du phosphate de soude. Mais comme les cendres solubles d'un lait pur

ne sont que très faiblement alcalines, et qu'elles ne contiennent que des traces d'acide phosphorique, il suffit, pour connaître exactement la quantité de bicarbonate de soude ajoutée, de prendre l'alcalinité des cendres et de doser l'acide phosphorique qu'elles contiennent. L'alcalinité est dosée avec une solution titrée d'acide sulfurique, l'acide phosphorique est dosé par la liqueur d'urane. »

— Perfectionnements aprortés à la préparation de l'hémoglobine cristallisée par le procédé d'Hoppe-Seyler; nouveau procédé de préparation de ce corps. Note de M. H. Mayet, présentée par M. Bouchard. — Procédé très compliqué pour lequel nous renvoyons au *compte rendu*. La place nous manque pour ces sortes de notes.

— Du mode d'action de l'électrolyse linéaire par les courants faibles, et de sa température dans la destruction des tissus organiques. Note de M. J.-A. Fort, présentée par M. Bouchard.

« Le courant continu produit par les appareils électriques, en traversant les tissus organiques, provoque, dans les points en contact avec les électrodes, des altérations dont l'intensité varie avec celle du courant.

« Dans la décomposition des tissus organiques par l'électrolyse, les acides se rendent au pôle positif, et les bases existant dans les tissus à l'état de sels se rendent au pôle négatif, ainsi qu'on peut le constater au moyen du papier de tournesol. En même temps, il se fait à ce pôle un dégagement d'hydrogène.

« Il est remarquable que ces altérations se montrent aussi bien sur les tissus du cadavre que sur ceux de l'homme vivant.

« Nous avons voulu nous rendre compte de la température des tissus au niveau du pôle négatif, persuadé que l'opération, telle que nous la pratiquons pour le traitement des rétrécissements, n'est ni une brûlure ni une cautérisation comparable à celle du thermo-cautère ou du galvano-cautère, lesquels sont incandescents au moment de l'action.

« Il se produit une destruction des tissus par action chimique, et l'on peut dire, vu la très petite élévation de température, que l'électrolyse a lieu à froid, comme on peut s'en rendre compte en plaçant le doigt sur l'électrode négative de la pile. »

— Sur une nouvelle tuberculose bacillaire d'origine bovine, par M. J. Courmont, présentée par M. Chauveau.

— Examen d'une molaire d'éléphant et de ses moyens de fixation au maxillaire. Note de M. V. Galippe, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— Tremblement de terre à Werny, accusé par les appareils magnétiques et électriques enregistreurs de l'observatoire de Pawlowsk. Note de M. H. Wild, présentés par M. Mascart.

— M. Albert Gaudry présente le second volume du *Bulletin de la Société d'histoire naturelle d'Autun* et fait l'éloge des travaux de cette Société. Il signale, à ce sujet, le développement de l'histoire naturelle dans le centre de la France, qui est un honneur pour la science française.

A quatre heures, l'Académie se forme en comité secret.

Séance du 29 juillet. — Etude de l'anguille de rivière, après son passage de l'eau douce dans les eaux salées; par M. Emile Blanchard.

« Les notes qui ont été récemment présentées à l'Académie, touchant la montée des anguilles, m'engagent à formuler un plan d'expériences et à faire appel à toutes les bonnes volontés.

« Si les observations attestent que, chez les anguilles qui ont fait un séjour dans les eaux salées, le développement des organes de la génération est notablement plus avancé que chez les grosses anguilles demeurées en eau douce, il est avéré néanmoins que ce développement reste très incomplet. En un mot, nous voyons encore dans les anguilles, comme je l'annonçais il y a près d'un quart de siècle (*Les poissons des eaux douces de la*

France), des êtres incapables de reproduire, c'est-à-dire des larves, comme l'attestent à la fois la condition de certaines parties de leur squelette et l'état de leurs organes de reproduction.

« On sait que, sur les pêcheries du saumon en Écosse et en Irlande, on a réussi à faire l'histoire entière de ce poisson migrateur, en attachant à l'un des rayons de la nageoire caudale, sur de nombreux sujets, une petite plaque permettant de reconnaître chaque individu après un voyage à la mer. Sans doute, le saumon revenant dans les cours d'eau vers le point de départ, il n'était peut-être pas très difficile de repêcher les individus après une absence plus ou moins longue. La difficulté est certes plus grande pour les anguilles, qui, après avoir quitté les eaux douces, n'y rentrent jamais. La difficulté cependant n'est pas insurmontable. Il s'agirait, au moment où les grosses anguilles descendent les cours d'eau pour se rendre à la mer, d'en saisir sur tous les points de notre littoral de nombreux individus, et à chacun d'eux d'attacher une petite plaque métallique, puis de rendre à tous la liberté. Selon toute probabilité, il arriverait que des sujets seraient repêchés après un séjour à la mer de plusieurs mois ou d'une année et que ces sujets, portant la marque de leur origine, nous instruiraient à l'égard d'un phénomène jusqu'ici demeuré sans démonstration. »

— Sur les variations de latitude des taches solaires, par M. B. Wolf.

— M. Demontzey donne lecture d'une analyse sommaire d'un mémoire qu'il vient de publier sous le titre : *La restauration des terrains en montagne, au pavillon des forêts, à l'Exposition universelle de* 1889.

— M. Charles Tellier adresse une note relative à l'obtention de la force motrice à bon marché.

— M. Nèple adresse une note relative à l'observation d'un bolide aux Antilles, le 29 juin dernier.

— Sur la transmission du travail par les courants alternatifs. Note de M. Maurice Leblanc, présentée par M. A. Cornu.

— Sur la conductibilité des électrolyses à très hautes températures. Note de M. Lucien Poincaré, présentée par M. Lippmann.

— Sur un nouveau procédé de dosage volumétrique de l'argent, du mercure et du thallium, au moyen de l'iodure de potassium. Note de M. Adolphe Carnot, présentée par M. Daubrée.

« Les chimistes possèdent d'excellentes méthodes volumétriques pour le dosage de l'argent ; ils en ont de beaucoup moins précises pour le dosage du mercure. Je me propose de faire connaître une méthode nouvelle, qui peut s'appliquer à l'un ou à l'autre de ces métaux avec une exactitude presque égale.

« Elle est fondée sur l'insolubilité des iodures d'argent et de mercure dans une solution azotique, pourvu que cette solution ne renferme pas d'iodure alcalin. L'iodure de potassium employé comme réactif est versé peu à peu dans la solution acide, jusqu'à ce que l'amidon servant d'indicateur soit coloré par l'iode. La mise en liberté de celui-ci est due à la présence d'une assez forte proportion d'acide azotique et, de préférence, d'acide contenant des produits nitreux, comme celui qui a séjourné quelque temps à la lumière dans un flacon de laboratoire.

« On pourrait recueillir et peser l'iodure d'argent ou l'iodure de mercure ; mais il est préférable d'employer le réactif en solution titrée et de mesurer le volume qui a été nécessaire pour la précipitation.

« I. Je m'occuperai d'abord du *mercure*, que je supposerai au maximum d'oxydation, par exemple à l'état de bichlorure, auquel il est toujours facile d'arriver.

« La dissolution étendue d'eau jusqu'à 100 centimètres cubes ou 150 centimètres cubes est placée dans un vase à réaction ; on y ajoute environ 10 centimètres cubes d'acide azotique et un peu d'empois d'amidon clair, puis on verse au moyen de la

burette graduée une solution décime d'iodure de potassium (16 gr. 61 de sel pur par litre), en agitant constamment avec la baguette verre.

« Chaque goutte produit d'abord un précipité jaune, qui se dissout bientôt par agitation ; puis le précipité tourne peu à peu au rouge. Au moment où le mercure est entièrement converti en iodure insoluble, H g I, le moindre excès de réactif, en présence de l'acide azotique nitreux, donne naissance à de l'iode libre, qui colore aussitôt l'amidon. Dès avant la fin de l'opération, on aperçoit, à la place où tombent les gouttes de réactif, des taches bleues et ensuite brunes, qui disparaissent d'abord rapidement, puis forment des traînées d'un brun sombre au milieu du liquide rouge et finissent par lui donner une teinte générale brunâtre. Il faut saisir le moment précis où se produit un changement de teinte persistant. Pour peu qu'on l'ait dépassé, le liquide, abandonné à lui-même, reste coloré en bleu après le dépôt du précipité rouge.

« Lorsqu'on sait approximativement, par une première opération semblable, quelle est la quantité de mercure à doser, il y a avantage à introduire tout de suite la presque totalité du réactif nécessaire et à n'ajouter que plus tard l'amidon et l'acide nitrique. On verse alors le complément du réactif titré, goutte à goutte, jusqu'à ce que la réaction soit terminée.

« Des essais synthétiques sur des quantités de mercure variant entre 0 gr. 002 et 0 gr. 100 m'ont donné des résultats aussi satisfaisants que possible, ne laissant d'incertitude que sur les dixièmes de milligramme.

« Mais je dois avertir que la méthode ne convient ni en présence d'acide chlorhydrique libre, ni avec une quantité notable de chlorures alcalins, conditions qu'il ne faut pas perdre de vue dans la préparation de la solution à soumettre à l'essai.

« II. L'*argent* est dosé de la même manière que le mercure.

« Si l'examen porte sur une matière de teneur inconnue, on fait un premier essai approximatif, qui n'est pas nécessaire s'il s'agit d'une monnaie ou d'un alliage de titre connu.

« D'après cette première donnée, on calcule le poids approché de l'argent contenu dans la prise d'essai ; on en fait une solution azotique, on étend à 100 centimètres cnbes environ, on introduit la quantité calculée de la liqueur décime d'iodure de potassium et l'on agite vivement, pour rassembler, sous forme de gros grumeaux pesants, le précipité jaune clair d'iodure d'argent ; on décante le liquide, ainsi qu'un peu d'eau de lavage, dans un vase à réaction, on ajoute quelques centimètres cubes d'empois d'amidon et une dizaine de centimètres cubes d'acide azotique légèrement nitreux.

« Si, à ce moment, la liqueur devient bleue, on la décolore exactement au moyen d'une solution centime d'argent (1 gr. 700 de nitrate par litre) ; si elle n'est pas colorée en bleu, on y verse d'abord de l'iodure de potassium jusqu'à apparition de la teinte bleue persistante, puis on la fait disparaître par addition de la liqueur centime d'argent.

« J'ai obtenu de cette façon des résultats complètement satisfaisants (exacts à 0 milligr. 1 ou 0 milligr. 2 près) en opérant sur des quantités connues d'argent, depuis 1 milligramme jusqu'au delà de 200 milligrammes.

« Ce procédé rappelle par certains côtés celui que M. Pisani a depuis longtemps indiqué (1) et qui est fondé sur la décoloration, par l'azote d'argent, de l'iodure d'amidon préparé à l'avance en solution titrée.

« Mais l'iodure de potassium employé ne donne pas lieu, comme l'iode libre du procédé Pisani, à la formation d'hypoiodite, cause d'incertitude dans le dosage volumétrique de l'argent, quand le métal est en quantité un peu grande.

« III. Le *thallium*, qui forme, dans une solution azotique, un iodure jaune un peu moins insoluble que ceux d'argent et de mercure, peut être déterminé par la même méthode, mais avec un peu moins de précision.

---

(1) *Annales des mines*, t. 10, p. 83, 1856.

« Le *palladium* donne naissance à des réactions semblables; mais son iodure est tellement foncé qu'il n'est pas possible de saisir le moment où l'iode libre commence à colorer l'amidon. Le procédé de dosage volumétrique, par l'iodure de potassium, ne lui est donc pas applicable. »

— Recherches sur les sulfites. Note de M. P.-J. Hartog, présentée par M. Berthelot.

— Synthèse de quelques composés séléniés dans la série aromatique. Note de M. C. Chabrié, présentée par M. Friedel.

Les produits séléniés dont la synthèse a été réalisée dans la série aromatique ont ceci de particulier que le sélénium n'y est pas en relation de saturation avec le noyau benzénique. C'est la synthèse des composés dans lesquels ce métalloïde est uni directement avec le carbone du noyau cyclique que j'ai entreprise. »

« J'ai fait agir le tétrachlorure de sélénium sur la benzine, dans la pensée d'obtenir les composés correspondant aux sulfures et aux thiophénols obtenus avec le soufre et le chlorure de soufre par MM. Friedel et Crafts (1).

— Sur l'action oxydante du nitro-camphre sous l'influence de la lumière. Note de M. P. Cazeneuve, présentée par M. Friedel.

— Sur les isocamphols; influence des dissolvants sur leur pouvoir rotatoire. Note de M. A. Haller, présentée par M. Friedel.

« On sait que le camphre droit fournit, par hydrogénation, quel que soit le mode de réduction employé, un mélange de bornéol droit et de bornéol gauche instable. Avec le camphre gauche, on obtient, dans les mêmes conditions, du bornéol gauche et du bornéol droit instable.

« J'ai démontré (2) que, en employant certaines précautions spéciales dans le procédé de réduction dû à M. Baubigny, on peut préparer directement des camphols inactifs. Enfin, M. de Montgolfier a fait voir que les camphols instables régénèrent par oxydation les camphres qui ont servi à leur production. Ainsi les camphols droit et gauche instables, oxydés, sont transformés le premier en camphre gauche et le second en camphre droit.

« Pour abréger, nous appellerons dorénavant ces camphols instables des *isocamphols* ou des *camphols* β, réservant la lettre α pour désigner les camphols stables.

« Abstractions faites des racémiques, on aura donc:

Camphols α (stables)	droit. / gauche.	Isocamphols / Camphols β (instables)	droit. / gauche. »

— Régulation par le système nerveux, des combustions respiratoires en rapport avec la taille de l'animal. Note de M. Charles-A. Richet.

— Des produits microbiens qui favorisent le développement des infections. Note de M. G.-H. Roger, présentée par M. Bouchard.

« Les faits que j'ai rapportés dans cette note me semblent démontrer que, parmi les produits microbiens, il en est qui diminuent la résistance des animaux aux maladies infectieuses: tantôt c'est une bactérie, en apparence inoffensive, qui élabore des matières solubles mettant l'animal hors d'état de lutter contre les agents infectieux, tantôt c'est un microbe pathogène qui sécrète des substances favorisant son propre développement. »

— Sur une nouvelle espèce méditerranéenne du genre *Phoronis*. Note de M. Louis Roule, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur la reproduction de quelques bryozoaires aénostomes. Note de M. Henri Prouho, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

---

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de M. Berthelot au Collège de France.

(2) *Comptes rendus*, t. 105, p. 227.

— Sur la croissance de la sardine océanique. Note de M. Georges Pouchet, présentée par M. Berthelot.

— Sur l'anguille. Note de M. S. Jourdain, présentée par M. Blanchard.

— Etude du noyau dans quelques groupes inférieurs des végétaux. Note de M. P.-A. Dangeard, présentée par M. Ducharte.

— Influence du bord de la mer sur la structure des feuilles. Note de M. Pierre Lesage, présentée par M. Duchartre.

— Détermination lithologique de la météorite de San Emigdio Range (Californie). Note de M. Stanislas Meunier.

— M. Daubrée présente, au nom de l'Académie impériale des sciences de Vienne, un portrait gravé de feu M. Boué, l'un des membres éminents de cette Compagnie.

Séance du 5 août. — Chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène, par MM. Berthelot et Moissan.

« La chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène est l'une des données fondamentales de la chimie ; elle permet de déduire des données actuellement connues la chaleur de formation des autres composés fluorés. Nous avons réussi à la mesurer, en surmontant de très grandes difficultés expérimentales. Nous nous bornons à donner aujourd'hui le chiffre obtenu dans ces expériences :



$H + F$ gaz $= HF$ gaz.................................. $+ 37^{Cal},6$

$H + F = HF$ dissous.................................. $+ 49^{Cal},4$

« Nous en exposerons prochainement le détail et nous montrerons comment ces nombres expliquent la supériorité chimique du fluor sur tous les autres corps simples ; la décomposition immédiate par cet élément de l'acide chlorhydrique et des chlorures, même dissous, avec mise en liberté de chlore ; celle de l'eau avec production d'oxygène et même d'ozone ; l'impossibilité de déplacer le fluor directement par le chlore ou par l'oxygène ; enfin comment ils rendent compte des échecs éprouvés jusqu'ici par tous ceux qui ont essayé d'isoler le fluor par des procédés purement chimiques. »

— Sur les relations de l'azote atmosphérique avec la terre végétale. Note de M. Th. Schlœsing.

« J'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie, l'année dernière, les résultats, tous négatifs, de recherches que j'avais entreprises en 1886, pour savoir si la terre végétale nue peut fixer l'azote gazeux. Obtenus avec des terres très diverses et par deux méthodes différentes, ces résultats pouvaient paraître suffisamment démonstratifs. Cependant, après avoir eu connaissance des récents travaux de MM. Hellriegel et Wilfarth, j'ai cru devoir compléter mon étude par de nouvelles expériences, dont je vais rendre compte dans la présente note.

« D'une longue suite de recherches très laborieuses et très savamment conduites, MM. Hellriegel et Wilfarth ont tiré des conclusions qui peuvent, je pense, être résumées comme suit : les légumineuses fixent réellement l'azote gazeux, mais il leur faut la collaboration de certains microbes qui habitent la terre végétale. Ceux-ci, se fixant sur les radicelles, y déterminent l'apparition des tubercules bien connus des botanistes : dès lors il se produit entre la plante et les microbes une vie en commun ou symbiose, qui a pour siège les tubercules et pour résultat essentiel la fixation de l'azote gazeux.

« Or, l'existence de ces microbes peut fournir un argument en faveur de la fixation de l'azote par la terre nue : il suffit, en effet, d'admettre qu'ils travaillent avec la matière végétale morte, telle que nous la trouvons dans les sols, comme avec la matière végétale vivante des légumineuses. Il est vrai qu'ils n'ont travaillé de la sorte dans aucune de mes expériences, mais il m'est permis de supposer qu'ils n'habitent pas tous les sols, et qu'ils étaient justement absents des sept terres que j'ai étudiées. C'est pourquoi j'ai voulu recommencer mes expériences, en choisissant cette fois des terres

qui nourrissaient des légumineuses et présentaient dès lors le plus de chances d'être habitées par les microbes en question. »

Après avoir demandé à plusieurs propriétaires de terres qui nourrissent des légumineuses et en ayant reçu de M. Reiset et de M. Paul de Mondésir, M. Schlœsing les a soumises aux mêmes expériences que précédemment et il publie les résultats obtenus :

« Ces résultats, dit-il, sont de tout point semblables à ceux que m'ont donnés antérieurement les terres de Boulogne, de Neauphle, de Grenelle, de Fouilleuse, de Montretout. Durant leur séjour de dix à onze mois dans mes flacons, les terres de Motteville, de Sauxemesnil, de Joinville, ayant porté des légumineuses, ont éprouvé de petites variations en moins de l'azote ammoniacal et de l'azote organique, des variations en plus de l'azote nitrique; mais l'azote total n'y a pas varié sensiblement, les différences en moins ou en plus étant de l'ordre des erreurs dues à l'imperfection des procédés d'analyse.

« En définitive, le nombre des terres que j'étudie s'accroît, et je n'en trouve pas encore une seule qui, étant nue et sans végétation, fixe l'azote gazeux. Je pense donc que les terres qui fixent l'azote gazeux constituent, si elles existent, une exception sur laquelle les agriculteurs feront bien de ne pas compter. »

— M. L. Pawders adresse, de New-York, une communication relative au phylloxera.

— M. Herrera adresse une note « Sur une oscillation accompagnant tous les mouvements macroséismiques et microséismiques ».

— M. Camille Jordan présente à l'Académie, de la part de l'Université nationale de Grèce, un volume que cette Université vient de publier à l'occasion du cinquantenaire de sa fondation. Il en analyse les travaux.

— Observations de la comète Davidson (23 juillet), faites à l'Observatoire d'Alger, à l'équatorial Condé et au télescope Foucault, par MM. Trépied, Sy et Renaux, communiquées par M. Mouchez.

— Sur les déformations élastiques d'un corps solide, isotrope ou cristallisé, sous l'action d'une force d'intensité constante, pivotant autour de son point d'application. Note de M. Bertrand de Fontviolant, présentée par M. Maurice Lévy.

— Etude sur les phénomènes électriques produits par les radiations solaires. Note de M. Albert Nodon, présentée par M. Mascart.

« A la suite de nombreuses observations, faites depuis le mois de mai 1885 jusqu'au mois de juillet 1889 (1), j'ai pu établir que les radiations solaires sont la cause de certains phénomènes électriques dont l'étude est résumée dans les lois suivantes :

« 1° Les radiations solaires, en rencontrant un conducteur isolé (métal ou charbon), communiquent à ce conducteur une charge électrique *positive*.

« 2° La grandeur de cette charge croît avec l'intensité des radiations solaires et décroît avec l'état hygrométrique de l'air. Le phénomène atteint, à Paris, sa valeur maxima en été, vers 1 heure de l'après-midi, lorsque l'atmosphère est pure et sèche.

« 3° Le passage des nuages devant le soleil fait cesser le phénomène. »

— Recherches sur les sulfites. Note de M. P.-J. Hartog (*suite*). Travail fait au laboratoire de M. Berthelot.

— Sur la chaleur de combustion de quelques composés organiques. Note de M. J. Ossipoff. Travail fait au laboratoire de M. Berthelot.

— Etude chimique et thermique des acides phénolsulfuriques. (Acide orthophénolsulfurique). Note de M. S. Allain le Canu.

— Sur le camphre monochloré par l'acide hypochloreux. Note de M. P. Cazeneuve, présentée par M. Friedel.

---

(1) Ces recherches ont été faites au laboratoire des recherches physiques de la Sorbonne, et au laboratoire de M. Mascart au Collège de France.

— Sur la répartition des némertes dans quelques localités des côtes de France. Note de M. L. Joubin, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur le mécanisme des fonctions photodermatique et photogénique, dans le siphon du *pholasdactylus*. Note de M. Raphael Dubois, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur quelques particularités éthologiques de la truite de mer. Note de M. A. Giard.

— Sur les matières colorantes du spermoderme dans les angiospermes. Note de M. Louis Claudel, présentée par M. P. Duchartre.

« Après les recherches récentes de MM. Schimper et Courchet sur les matières colorantes des fleurs et des fruits, il était naturel d'étudier les pigments des graines. J'ai entrepris à ce sujet une série d'études dont je donne ici le résultat et qui ont été faites au laboratoire de botanique de la faculté des sciences de Marseille.

« Les matières colorantes des graines affectent deux états : ou bien elles imprègnent les membranes des cellules, ou bien elles en remplissent la cavité. Le premier état est de beaucoup plus fréquent ; on pourrait presque dire que le second ne constitue qu'une exception.

« Des pigments renfermés dans la cavité cellulaire, quelques-uns sont liquides. Un exemple bien connu est fourni par les graines des papilionacées, dans lesquelles on voit les cellules épidermiques lagéniformes remplies d'un liquide présentant toute la gamme des couleurs, du rouge au violet. Divers auteurs ont prétendu que ce pigment dérive des leucites chlorophylliens préexistant dans les cellules lagéniformes ; j'ai examiné avec soin l'évolution du spermoderme d'un certain nombre de papilionacées, et je n'ai jamais pu constater la présence d'aucun leucite dans cette région du tégument ; jusqu'au moment de l'apparition du liquide coloré, il est impossible d'y voir autre chose que du protoplasme. »

— Après l'examen d'un grand nombre d'autres pigments, l'auteur conclut ainsi :

« Aucun des pigments que je viens d'énumérer n'est cristallisable. Ils sont d'origine protoplasmique directe ; en effet, au moment où la coloration commence à se manifester, il n'existe dans la cellule rien autre chose que du protoplasme ; les leucites verts ou incolores qui pouvaient s'y trouver ont disparu bien avant cette époque.

« En résumé, les pigments solides des graines ne se présentent presque jamais à l'état de leucite et dérivent directement du protoplasme ; ces caractères les mettent en opposition avec les pigments des fleurs et des péricarpes charnus qui, d'après les travaux de MM. Flahault, Schimper et Courchet, dérivent de leucites préexistants et affectent eux-mêmes des formes bien définies. »

— Sur l'éruption récente de l'île de Vulcano. Note de M. O. Silvestri, présentée par M. Fouqué.

« La dernière grande éruption de Vulcano remonte à l'année 1771. Depuis cette date jusqu'à présent, c'est-à-dire depuis plus d'un siècle, le cractère s'est maintenu à l'état de solfatare. A de rares intervalles seulement les fumerolles devenaient plus actives, et parfois il se produisait de légères projections de cendres. C'est particulièrement ce qui est arrivé en 1780, 1786, 1812, 1832 et, plus récemment, en septembre 1873, en juillet 1876, en septembre 1877, en août 1878, en janvier et en juin 1879. Ces derniers phénomènes, à cause du rapprochement de leurs dates, peuvent être considérés comme précurseurs de ceux de la période éruptive actuelle.

« Pendant la période solfatarienne, les émanations volatiles du cractère amenaient le dépôt d'acide borique, de sel ammoniac, de soufre et d'alun, en quantité suffisante pour qu'une exploitation industrielle, commencée en 1813, ait été poursuivie jusqu'en ces derniers temps. Elle se faisait à ciel ouvert aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur du cractère.

« Mais, dans la nuit du 2 au 3 août 1888, vers 12 h. 40 minutes, une détonation comparable à celle d'une formidable artillerie vint effrayer les habitants de l'archipel éolien. Une violente explosion, suivie bientôt de plusieurs autres, avait projeté en

débris tout le fond du cractère. Tel a été le début de l'éruption qui dure depuis onze mois.

— M. A. Marchi adresse, de Naples, une note relative à un téléphonoscope.

— M. Schab adresse, de Nancy, une note sur une disposition permettant la vision à distance, disposition fondée sur les propriétés du sélénium.

— M. Ilosvay adresse six notes intitulées :

1° « Des réactions de l'acide azotique et de l'acide azoteux » ;

2° « Action de quelques corps réducteurs et oxydants et de la lumière sur le benzo-sulfate d'azo-α-naphtylamine » ;

3° « Préparation de l'hydrate de soude, exempt d'azotite et d'azotate » ;

4° « Se forme-t-il de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène dans la combustion vive ? ou bien les oxydes supérieurs de l'azote ? » ;

5° « Y a-t-il de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans l'air » ?

6° « L'acide azoteux dans la salive et dans l'air exhalé ».

— M. D. Allemand adresse, de Marseille, une note sur un système de pompe, qu'il nomme « machines à diaphragme lentéolé fixe ». La disposition a pour but de faire agir directement la vapeur sur l'eau, sans refroidissement et en supprimant l'outillage de transmission.

— M. E. Marhem adresse, de Bruxelles, une note concernant la relation entre la couleur de la mer et la couleur du ciel.

La séance est levée à 4 heures.

Séance du 12 août. — M. A. de Quatrefages présente à l'Académie la seconde partie de son « Introduction à l'étude des races humaines ».

— Sur une loi générale de l'induction dans les circuits dénués de résistance, par M. G. Lippmann.

— De l'appareil vasculaire des animaux et des végétaux, étudié comparativement par la méthode des coupes et par la méthode thermo-chimique, par M. Sappey.

— Le poison diphtérique, considéré principalement au point de vue de son action sur le rein. Note de M. C.-H.-H. Spronck (d'Utrecht).

« J'ai l'honneur de communiquer à l'Académie les résultats de mes recherches sur la diphtérie de l'homme, recherches faites dans mon laboratoire en collaboration avec MM. Wintgens, van der Brink et van Herwerden.

« Dans le village de Horn (Limbourg hollandais) éclata, en janvier 1889, une épidémie de diphtérie qui dura jusqu'au mois de mars. L'examen bactérioscopique des fausses membranes, prises sur le vivant, fut pratiqué sept fois. Dans tous les cas examinés, le bacille de Klebs fut trouvé et isolé en cultures pures.

« Ces cultures possèdent une action toxique puissante, et c'est avec la plus grande netteté que se sont confirmés les résultats que MM. Roux et Yersin ont signalés dans leur belle étude sur la diphtérie (*Annales de l'Institut Pasteur*, 1888). Mises en contact avec des muqueuses excoriées, les cultures pures produisent des membranes croupales, dans lesquelles le bacille pullule. L'inoculation sous-cutanée, l'injection intra-veineuse tuent les animaux.

« Il y a un point sur lequel je désire insister principalement dans cette note : c'est l'action du poison sur le rein. L'injection sous-cutanée, aussi bien que l'injection intra-veineuse, détermine chez le lapin de l'albuminurie et la néphrite réelle. Nous n'avons pas encore, jusqu'ici, fait d'expériences sur le chien ; mais nous venons de voir, avec le plus grand intérêt, dans le deuxième mémoire de MM. Roux et Yersin, paru récemment, que l'empoisonnement chez cet animal détermine également une altération des reins, qui sécrètent une urine albumineuse.

« Cette albuminurie paraît d'autant plus intéressante qu'elle offre une nouvelle preuve que le bacille de Klebs est vraiment la cause de la diphtérie. En effet, la

fréquence de l'albuminurie dans la diphtérie de l'homme est bien connue. D'autre part, l'albuminurie expérimentale donne une démonstration nette de la pathogénie de ce symptôme. »

— L'observatoire de la Société scientifique de Marseille adresse les observations de plusieurs de ses membres sur l'occultation de Jupiter par la Lune, le 7 août 1889.

— Sur la polarisation rotatoire du quartz. Note de M. H. Le Chatelier, présentée par M. Daubrée.

— Sur la production des hydrates cobalteux et ferreux cristallisés. Note de M. A. de Schulten, présentée par M. Fouqué.

— Sur une cause d'erreur dans la recherche et le dosage de l'albumine. Note de M. C. Patein, présentée par M. Armand Gautier.

« Un certain nombre de procédés ont été donnés pour rechercher et doser les matières albuminoïdes dans les liquides physiologiques ou pathologiques; nous nous contenterons de rappeler ici les principaux : l'emploi de l'acide azotique, du réactif de Méhu, du réactif de Tanret, de la chaleur en présence de l'acide acétique. Ce dernier mode opératoire est le plus généralement suivi. On procède de la façon suivante : 1° *pour la recherche*, le liquide à examiner est filtré dans un tube à essai; la partie supérieure est portée à l'ébullition; s'il s'y produit un trouble ne disparaissant pas par l'addition d'une ou deux gouttes d'acide acétique, c'est qu'il y a de l'albumine; quelquefois même, le trouble n'apparaît qu'au moment de cette addition; 2° *pour le dosage*, on prend une quantité de liquide variant avec le volume dont on dispose ou la proportion présumée d'albumine, et, après l'avoir acidulée par l'acide acétique, on l'abandonne au repos pendant plusieurs heures pour permettre au léger précipité qui a pu se produire de se rassembler, puis on filtre et l'on porte à l'ébullition; on jette le liquide bouillant sur un filtre taré, on lave à l'eau acidulée bouillante, on fait sécher et l'on pèse; l'augmentation de poids du filtre représente l'albumine.

« Ce procédé s'applique bien à la recherche et au dosage de la sérine, de l'hydropisine (fibrine dissoute de Denis) et de l'albumine ordinaire; mais il exige que la solution ne contienne pas une albumine étrangère incoagulable dans les conditions de l'expérience. Or nous avions déjà observé dans quelques urines, et nous avons constaté de nouveau, dans des recherches que nous faisons en collaboration avec M. le docteur Plicque sur la composition des tumeurs, l'existence d'une albumine également coagulable par la chaleur, le ferrocyanure acétique, le sulfate de magnésie acétique, l'acide azotique....., présentant, en un mot, toutes les propriétés de la sérine et s'en distinguant toutefois par cette différence unique, mais capitale, *de se redissoudre par l'addition de quelques gouttes d'acide acétique* après avoir été coagulée par l'acide nitrique. Nous réservons l'histoire de ce corps et de sa nature pour le mémoire *in extenso* que nous devons publier, M. Plicque et moi, n'ayant pour but, dans cette courte note, que de mettre en garde contre la cause d'erreur qu'introduit cette substance dans les dosages et la recherche de l'albumine par la chaleur en liqueur acétique. En effet, dans l'essai qualitatif, en voyant le précipité dû à la chaleur dissous par une ou deux gouttes d'acide acétique, on l'attribuera généralement à des phosphates calcaires et l'on conclura à l'absence de matière albuminoïde; dans l'essai quantitatif, les dosages, dans les cas de mélanges contenant la nouvelle albumine, seront faussés, le coagulum laissant échapper celle dont l'acide acétique empêche la précipitation. Quant à l'albumine dont nous parlons, nous avons constaté qu'elle est coagulée par l'acide azotique, partiellement à froid, complètement à l'ébullition. Si donc on se trouve en présence d'une solution contenant un mélange de sérine, d'hydropisine et de cette albumine, on devra opérer de la manière suivante : dans une première partie du liquide, on dosera l'hydropisine en la précipitant par un excès de sulfate de magnésie; dans une seconde partie, on déterminera la somme de la sérine et de l'hydropisine, en les coagulant par la chaleur après addition de quelques gouttes d'acide acétique, recevant le coagulum sur un filtre

taré et recueillant avec soin le liquide filtré et débarrassé de sérine et d'hydropisine; on ajoutera alors à ce liquide un peu d'acide azotique et on le portera au bain-marie à 100°; la matière cherchée se coagulera complètement et sera isolée facilement sur un filtre taré.

« Il résulte de ce qui précède qu'il faudra toujours, après les dosages d'albumine par la chaleur et l'acide acétique, s'assurer que le liquide filtré ne précipite plus par l'acide azotique et ne contient pas la nouvelle albumine. Cette dernière étant précipitée par l'acide azotique, comme la sérine et l'albumine, l'emploi de l'acide azotique seul peut, dans certains cas, induire en erreur sur la nature et la quantité des albumines ainsi précipitées. »

— Sur la multiplication agame de quelques métazoaires inférieurs. Note de M. MAUPAS, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur la cause de certains troubles observés sur les courbes des magnétographes. Note de M. TH. MOUREAUX, présentée par M. Mascart.

A 4 heures un quart, l'Académie se forme en Comité secret. A 4 heures et demie, le Comité secret est terminé.

Séance du 19 août. — Le *Compte rendu* ne disant pas un mot de la visite qu'a faite M. Edison, le célèbre Américain, à l'Académie, nous allons emprunter au rédacteur habituel des séances de l'Académie du journal *le Temps*, qui assistait à la séance, ce qui s'est passé au sujet de ce savant de génie :

Visite de M. Edison. — A quatre heures, pendant que M. Berthelot faisait une communication sur la fixation de l'azote par les terres, M. Janssen introduit dans la salle des séances et présente à l'Académie M. Edison, accompagné du colonel Gouraud et de M. Cutting. M. Des Cloizeaux, président, souhaite la bienvenue au savant américain, et prie M. Janssen de lui exprimer, en anglais, toutes les sympathies de l'Académie. M. Edison, à son tour, prie M. Janssen de vouloir bien se faire l'interprète de ses sentiments envers la compagnie; il la remercie de son accueil et tient à constater qu'il a toujours suivi avec le plus grand soin ses travaux scientifiques. Il se fait traduire régulièrement le compte rendu de ses séances. Il n'aurait pas voulu quitter Paris sans rendre visite à un corps pour lequel il a une profonde estime et la plus grande admiration.

Après quelques communications, M. Edison prie de nouveau M. Janssen de vouloir bien, en son nom, remercier l'Académie de l'accueil qu'elle a fait au phonographe. « En traversant notre galerie, dit M. Janssen, il est venu à M. Edison une pensée qui est en même temps un hommage à la gloire d'une de nos illustrations et à l'Académie tout entière. Il s'est arrêté devant le buste d'Ampère, en disant : « Je voudrais bien l'entendre »; il a regretté qu'on ne pût se faire une idée de la voix et des intonations de ces grands savants qui ont jeté tant d'éclat sur la science M. Edison a alors eu l'idée d'offrir à l'Académie un phonographe perfectionné, avec un nombre suffisant de cylindres pour pouvoir enregistrer et conserver la voix de tous les membres de la compagnie. Ces cylindres seraient conservés et donneraient aux générations futures les intonations de chacun de nous. » M. Edison termine en affirmant à l'Académie qu'il ne manquera pas de la tenir au courant de ses travaux et de ses découvertes.

M. Des Cloizeaux remercie chaleureusement M. Edison de son offre, et dit que l'Académie s'occupera de prendre des mesures pour aménager une sorte de bibliothèque dans laquelle seront conservés les cylindres destinés à reproduire la voix des membres de la compagnie.

M. Edison est resté jusqu'à la fin de la séance et s'est entretenu longuement avec plusieurs membres de l'Académie.

— Remarques sur les conditions où s'opère la fixation de l'azote par les terres argileuses, par M. BERTHELOT.

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie une nouvelle série d'expériences sur la fixation de l'azote par le sol, avec le concours des êtres vivants, tant microbes que végétaux supérieurs. Mais, avant de décrire ces nouvelles recherches, il me paraît utile de dire quelques mots de la note présentée par notre confrère, M. Schlœsing, dans l'avant-dernière séance, note où il expose les résultats négatifs auxquels il est parvenu. Je dois déclarer tout d'abord que, loin de contester ses résultats actuels, je pourrais au contraire en réclamer la priorité. En effet, j'ai décrit et publié depuis trois ans une suite d'expériences toutes pareilles : seulement, je les ai données comme propres à définir les conditions négatives du phénomène, c'est-à-dire les conditions où la fixation de l'azote n'a point lieu, et j'ai pris soin de définir en même temps les conditions positives où cette fixation s'accomplit. Les unes et les autres tendent à établir que la faculté fixatrice d'azote ne réside pas dans les terres, simplement en raison de leur constitution chimique, mais en raison de la vie propre des microbes que ces terres contiennent et à l'évolution desquels cette faculté est subordonnée.

« Quoi qu'il en soit, les conditions positives du phénomène, aussi bien que ses conditions négatives, sont des faits d'expérience constatés et indépendants de toute vue théorique.

« Or, au lieu de se placer dans les conditions positives, dans celles où l'expérience a cent fois réussi, ce sont précisément les conditions négatives où elle échoue, conditions annoncées à l'avance dans des publications imprimées, que notre confrère a choisies.

« C'est ce que je demande la permission d'expliquer en peu de mots.

« Il s'agit d'abord de l'emploi de terres saturées d'azote à l'avance. J'ai établi par des expériences numériques que la fixation de l'azote sur une terre donnée ne s'effectue pas d'une manière indéfinie ; mais elle s'arrête au voisinage d'une certaine limite, dépendant de la proportion et de la nature des principes organiques contenus dans chaque sol, et au delà de laquelle la dose d'azote cesse de croître et même rétrograde (1). M. Dehérain a publié des observations analogues sur les sols naturels de Grignon.

« J'ai établi également que l'une des conditions les plus favorables pour fixer l'azote sur la terre et l'en saturer consistait à y cultiver des légumineuses (2). Une terre qui vient d'être employée à une semblable culture peut donc être réputée particulièrement impropre à fixer de nouvelles doses de cet élément. Or c'est là précisément ce que vérifient les nouveaux essais de M. Schlœsing : leur résultat négatif était écrit à l'avance.

« Ce n'est pas tout : les conditions dans lesquelles il a été obtenu auraient conduit à un échec, même avec un sol approprié. En effet, ces conditions sont identiques à celles d'autres expériences négatives, signalées avec soin dans mes mémoires antérieurs.

« M. Schlœsing a opéré sur des flacons remplis *au tiers* de terre, bouchés, couchés dans une petite serre, maintenus à une douce chaleur et qui ont été débouchés seulement une heure par semaine. La dose d'eau dans la plupart de ces terres était comprise entre 13.0 et 14.9 centièmes. Enfin les expériences ont été commencées presque toutes à la fin d'août, après la période de la végétation annuelle.

« Il n'est aucune de ces conditions qui ne soit contraire au succès : je ne parle pas *à priori*, mais, je le répète, d'après les expériences que j'ai publiées antérieurement et en dehors de toute théorie et de toute controverse.

« En opérant dans des vases fermés, avec une dose de terre végétale considérable et dont le poids s'élève à près de mille fois celui de l'air confiné, à quatre mille fois le poids de l'oxygène libre, comme il arrive pour un flacon rempli au tiers, l'oxygène est

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. 14, p. 487-489.
(2) Même recueil, t. 16, p. 496, et p. 633-638.

absorbé rapidement et, dans cette atmosphère appauvrie en oxygène et humide, il se développe des ferments anaérobies, tandis que les microbes fixateurs d'azote périssent ou cessent d'agir. En fait, la fixation d'azote n'a pas lieu dans ces conditions et cet élément tend au contraire à se dégager de ses combinaisons : conformément aux expériences de M. Reiset et d'autres savants. Voilà ce que j'ai établi pour la terre par diverses expériences (1), et même lorsque le volume de l'air est décuple de celui de la terre : c'est là aussi ce que les essais de M. Schlœsing vérifient de nouveau.

« Le développement de ces ferments spéciaux est d'ailleurs activé par la présence d'une dose d'eau trop forte : j'ai trouvé et dit que, si l'on veut opérer avec sécurité, cette dose ne devait pas en général dépasser 12 à 15 centièmes (2), limites extrêmes auxquelles se trouvaient précisément les terres employées par notre confrère. Enfin j'ai reconnu que la fixation de l'azote par la terre a lieu surtout pendant la même saison que la végétation active, c'est-à-dire à partir de la fin d'avril et dans le cours de l'été (3) : circonstance qui ne saurait surprendre, puisqu'elle est corrélative du développement de microbes dont la vie est comparable, à certains égards, à celle des plantes supérieures.

« Je n'insisterai pas plus qu'il ne convient sur ces dernières conditions de saison et de dose d'eau, bien qu'elles résultent d'expériences ; mais je regarde comme fondamentale la condition négative due à l'emploi d'une atmosphère trop restreinte : elle suffit à elle seule pour expliquer l'insuccès de M. Schlœsing, lequel ne fait encore que vérifier sur ce point mes propres expériences.

Je n'invoque pas aujourd'hui, je le répète encore, ces conditions diverses pour la première fois : je les ai reconnues depuis longtemps, avant qu'aucune contradiction se fût élevée, et comme de simples résultats d'observation. Or, par un sort étrange, non seulement M. Schlœsing semble avoir ignoré que je les avais expressément signalées comme des conditions où la fixation de l'azote n'a pas lieu ; mais il les a choisies, comme de propos délibéré.

« Que l'Académie me permette de lui rappeler maintenant les conditions, cent fois vérifiées, dans lesquelles l'expérience réussit. En effet, pour avoir le droit de contredire un résultat, il est de règle scientifique de se placer dans les conditions mêmes où il a été obtenu. C'est ce que notre confrère n'a jamais fait jusqu'à présent. Ces conditions sont pourtant fort claires, faciles à observer et décrites en détail, avec figures à l'appui, en tête de mes mémoires (4). En s'y conformant exactement, je suis convaincu qu'il reconnaîtra que la plupart de ces terres argileuses, auxquelles il refuse aujourd'hui la propriété de fixer l'azote, la possèdent au même degré que celles sur lesquelles je l'ai constatée.

« Ces expériences ont été aujourd'hui multipliées et contrôlées de toute façon. Toute personne qui voudra bien les reproduire fidèlement arrivera aux mêmes résultats que j'ai observés, tant sur la terre nue, que sur la terre avec végétation.

« Cette constatation est déjà faite d'ailleurs ; car, depuis l'époque où j'ai soulevé de nouveau la question de la fixation de l'azote, bien des savants sont entrés dans la même voie, et mes résultats s'accordent exactement avec ceux de MM. Dehérain, Hellriegel et Willfarth, Bréal, Franck et autres observateurs autorisés. Les expériences positives faites par ces savants et par moi-même sur la fixation de l'azote sont aujourd'hui trop nombreuses, trop variées, trop concordantes pour souffrir aucune contestation légitime. Aussi je regarde la doctrine nouvelle, relative à la fixation de l'azote par le concours simultané de la terre et des êtres vivants, comme acquise à la science. »

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. 14, p. 484, 485, 486 (voir aussi p. 481), et t. 16, p. 593.

(2) Même recueil, t. 14, p. 482.

(3) Même recueil, t. 14, p. 485.

(4) Même recueil, t. 16, p. 435, 455 et suiv.

— Recherches nouvelles sur la fixation de l'azote par la terre végétale. Influence de l'électricité, par M. Berthelot.

« J'ai poursuivi cette année, dès que la saison favorable à la végétation l'a permis, mes expériences sur la fixation de l'azote par la terre, en m'efforçant d'en définir de plus en plus exactement les circonstances. J'ai étudié surtout l'influence de l'électricité sur cette fixation, tant en présence qu'en l'absence des végétaux supérieurs.

« Rappelons d'abord que, sous l'influence des fortes tensions électriques, et indépendamment de l'étincelle, la plupart des composés organiques absorbent l'azote libre, dès la température ordinaire (1). Cette fixation a lieu notamment avec la cellulose et les hydrates de carbone, même sous l'influence d'un potentiel fixe et de faibles tensions. Mais, tandis qu'elle est rapide et énergique sous l'influence des grands potentiels, elle exige plusieurs mois pour accumuler de faibles doses d'azote sur le papier et sur la dextrine, lorsqu'on opère avec des potentiels peu élevés, comparables à ceux de l'électricité atmosphérique normale.

« Il n'est pas facile d'imiter les actions de ce genre et de reproduire les conditions exactes où elles sont susceptibles de s'exercer dans la nature, sur la terre, sur les microbes qui la peuplent et sur les végétaux qui s'élèvent à sa surface. Les conditions auxquelles je me suis arrêté dans les essais actuels ont consisté à placer la terre seule et la terre avec plante dans un champ électrique en maintenant, au moyen d'une pile ouverte, une différence de potentiel constante entre la terre, d'une part, et, d'autre part, la surface extérieure du champ électrique, limitée par des feuilles métalliques, étain et toile de fils de cuivre. Les dispositions adoptées seront décrites dans le mémoire détaillé. Ces conditions sont loin d'être les seules que l'on puisse imaginer, ni peut-être les plus favorables. Quoi qu'il en soit, les résultats observés paraissent positifs; je les exposerai tels quels et sans prétendre en tirer des conclusions trop étendues, spécialement en ce qui touche les questions suivantes, sur lesquelles ils fournissent cependant des indications intéressantes : L'électricité agit-elle en fixant directement l'azote sur les principes organiques du sol, indépendamment de la vie des êtres qu'il renferme, comme elle le fait sur les hydrates de carbone? Cela ne se concevrait guère; en effet, du moment où ce sont les principes immédiats de certains êtres organisés qui servent de support à l'azote, la fixation de cet élément devient corrélative de la formation des principes azotés par les êtres vivants eux-mêmes. L'électricité agit-elle, dès lors, en activant la vitalité des microbes du sol, ou bien celle des végétaux supérieurs? Enfin ces diverses actions s'exercent-elles simultanément? »

Telles sont les questions que M. Berthelot étudie dans son intéressant mémoire et qu'il termine ainsi :

« En résumé, les gains d'azote opérés sous l'influence de la végétation ont été constamment plus forts avec les vases électrisés qu'avec les vases non électrisés, et cela sous cloche aussi bien qu'à l'air libre, et malgré l'infériorité causée par l'inégalité d'éclairage. La même conclusion résulte des essais exécutés sur la terre nue, je veux dire pourvue de ses microbes, mais exempte de végétaux supérieurs. L'ensemble de ces résultats paraît donc rendre très vraisemblable une action propre de l'électricité pour activer la fixation de l'azote à la fois sur la terre et dans le cours de la végétation. »

— M. A. Gautier présente, au sujet de la communication de M. Berthelot, les observations suivantes :

« J'ai fait moi-même, en 1882, une série d'expériences dans le but de m'assurer si, comme l'avait déjà dit, le premier, je crois, l'abbé Nollet, au XVIIIe siècle, l'influx électrique est apte à exciter la végétation et, comme conséquence, à aider peut-être à la fixation de l'azote par les plantes. Dans des vases à fleurs maintenus sous une véranda en verre et fer, j'avais placé un certain nombre de plants de haricots, luzerne, vesces, etc.

---

(1) Voir le résumé de mes expériences dans l'*Essai de mécanique chimique*, t. 2, p. 383.

Dans la terre de ces pots, aux deux extrémités d'un même diamètre, étaient noyés les deux pôles terminaux d'un circuit formé par la réunion en série de 1 à 3 éléments thermo-électriques Noë. L'on sait que le courant de chacun de ces éléments vaut environ un Bunsen, et qu'il est d'intensité sensiblement constante. Des vases semblables avaient reçu des plants de même espèce et servaient de témoins : ils étaient placés côte à côte dans des conditions extérieures tout à fait identiques, si ce n'est qu'ils ne recevaient pas l'influence du courant. Celui-ci a passé d'une manière continue, nuit et jour, durant des mois.

« Dans ces conditions, les plantes dont la terre, entretenue humide, était traversée par le courant électrique, ont crû d'une façon beaucoup plus rapide que les plantes témoins. Au bout de quatre à six semaines, elles avaient pris une vigueur de végétation excessive et représentaient, en volume et en poids, presque le double des plantes des vases non électrisés.

« J'ai été obligé, pour des raisons diverses, d'abandonner ces expériences, que je n'ai pas publiées, et je reconnais qu'elles ne sont ni complètes ni tout à fait définitives au point de vue de la fixation d'azote par le sol et par la plante ; mais elles me paraissent concorder avec les recherches anciennes et les résultats nouveaux que vient de nous faire connaître M. Berthelot. »

— M. Mascart a fait également des expériences analogues ; il cite les travaux d'un savant suédois, d'où l'on peut conclure, avec M. Berthelot, que l'influence de l'électricité est incontestable.

— Note sur la période glaciaire, par M. H. Faye (extrait d'une lettre à M. Fizeau).

— Observations sur la sardine de la Méditerranée. Note de M. A.-F. Marion.

— Sur l'éclipse totale du 19 août 1887. Note de M. N. Egoroff. Cette note lue par l'auteur est le rapport sur les observations de l'éclipse totale de 1887, observations faites aux sept stations de la Société physico-chimique russe, d'après un programme élaboré par une commission spéciale dont M. Egoroff faisait partie.

— Sur les figures électriques dessinées par l'éclair. Note de M. Ch.-V. Zenger.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, une brochure de M. Van der Mensbrugghe « sur les propriétés chimiques de la couche superficielle libre d'un liquide et de la couche de contact d'un solide et d'un liquide ». Il y aurait dans les observations faites des preuves contraires à une théorie de Laplace.

— Observatoire de Nice. Occultation de Jupiter et de ses satellites par la lune. Note de M. Perrotin, présentée par M. Tisserand.

— Observations de la nouvelle planète découverte à l'observatoire de Nice le 3 août 1889, par M. Charlois, présentée par M. Tisserand.

— Sur un nouveau mode d'enseignement de la musique basé sur la périodicité de l'octave. Note de M. Ricard, présentée par M. Cornu.

— Sur la contraction dans les dissolutions. Note de M. Charpy, présentée par M. Mascart.

— Sur les acides phosphotungstiques. Note de M. E. Péchard.

« De nombreux savants, parmi lesquels je ne citerai que Scheibler, Sprenger, Gibbs, ont étudié les combinaisons de l'acide tungstique et de l'acide phosphorique.

« Les méthodes employées jusqu'ici pour la préparation des acides phosphotungstiques sont indirectes. Les unes consistent à appliquer aux sels de soude les méthodes qui ont servi à Marignac pour retirer l'acide silicotungstique du silicotungstate de soude. Les autres consistent à transformer les sels de soude en sels de baryte, que l'on décompose par l'acide sulfurique. Or la préparation des phosphotungstates de soude est elle-même indirecte et souvent peu rationnelle. L'étude de l'acide métatungstique m'a conduit à penser qu'il était possible de réaliser l'union directe de cet acide et de l'acide

phosphorique. La méthode générale de préparation consiste à faire évaporer, dans des conditions convenables, un mélange des deux acides en proportions déterminées.

« Par cette méthode, j'ai préparé quatre acides distincts contenant, pour 1 équivalent 6, 5, 4, 3 équivalents d'acide métatungstique, c'est-à-dire 24, 20, 16, 12 équivalents d'acide tungstique. »

— Sur la passivité du cobalt. Note de M. Ernest Saint-Edme.

« Le résultat de mes recherches sur la passivité du nickel a été de constater que le caractère d'inattaquabilité de ce métal, par l'acide azotique concentré ou étendu d'eau, est dû à sa combinaison avec l'azote. Tandis que le fer peut perdre son azote de combinaison au rouge, sous l'influence de l'hydrogène, le nickel conserve son état de combinaison dans les mêmes conditions. C'est ce fait que j'ai constaté avec M. Goursat, mon collègue à l'École Lavoisier, qui a bien voulu me prêter encore son concours pour ces dernières observations sur le cobalt.

« Le fer vient donc après le nickel, dans l'ordre d'affinité pour l'azote; nous avons, il y a plusieurs années, distingué l'acier du fer au point de vue de la passivité.

« Vient maintenant le cobalt, de la même série métallique; il se distingue bien nettement des deux précédents métaux. C'est bien à tort que l'on a écrit, dans certains traités de chimie : « Le cobalt, en présence de l'acide azotique concentré, devient *passif* comme le fer et le nickel. » Le rôle du cobalt est bien différent. On a opéré sur du cobalt obtenu pur par voie chimique. Ce métal est attaqué instantanément par l'acide azotique concentré. Exposé à l'air au sortir de l'acide, puis replongé dans l'acide, comme je le faisais dans mes expériences sur le fer passif, le cobalt continue à être attaqué, au lieu de devenir passif. Le contact du nickel ni celui de l'acier n'arrêtent l'effet de l'acide, comme cela a lieu pour le fer. Le cobalt n'est pas attaqué, à froid, par l'acide azotique étendu d'eau.

« Le cobalt obtenu par voie électro-chimique se conduit de même; il ne se combine pas avec l'azote comme le fer et le nickel quand on les réduit par cette méthode. En effet, chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène pur, il ne donne pas d'ammoniaque.

« J'ai cherché à azoter le cobalt, notamment en le chauffant durant plusieurs heures au rouge vif dans un courant d'azote pur; l'acide azotique perdait un peu de son action sur le métal. Quand on renouvelait l'opération pendant près de huit heures, il se passait quelques minutes avant que l'attaque du métal par l'acide eût lieu.

« Il y a donc lieu de présumer que l'on pourrait, dans des conditions convenables, obtenir un azoture de cobalt qui serait passif, comme le sont les azotures de nickel et de fer.

« En résumé, ce que l'on nommait l'*état passif* pour le fer puis pour le nickel, n'est qu'une propriété chimique qui s'applique à leur état d'azoture métallique. On voit que cet état de passivité est en rapport avec le degré d'affinité du métal pour l'azote, ce qui donne, dans l'ordre décroissant, selon nos observations : nickel, fer, cobalt. »

— Étude chimique et thermique des acides phénols sulfuriques : acide orthophénolsulfurique, par MM. J. Allain, Le Canu, présentée par M. Berthelot.

— Sur la surchloruration du phénol. Note de M. Louis Hugounenq, présentée par M. Friedel.

— Sur la chaleur de combustion de quelques composés organiques. Note de M. S. Ossipoff.

— Recherches sur les conditions physiques de l'évolution dans les couveuses artificielles. Note de M. Dareste.

— Sur la structure du cerveau du péripate. Note de M. G. Saint-Rémy, par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur l'orientation des figures anatomiques. Note de M. G. Carlet, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur l'action des agents modificateurs de la contraction photodermatique chez le *pholas dactylus*. Note de M. Raphael Dubois, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur l'extrême limite de la lumière diurne dans les profondeurs de la Méditerranée. Note de M. H. Fol, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur la castration parasitaire de l'*hypericum perforatum* L., par la *cecidomya hyperici Bremi* et par l'*erysiphe martii* Lev. Note de M. A. Giard.

— Sur la répartition horaire des séismes et leur relation supposée avec les culminations de la lune. Note de M. de Montessus, présentée par M. A. Cornu.

— Sur la faune de la grotte des Deux-Goules. Note de M. Émile Rivière.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 10 *juillet* 1889.

La séance est ouverte à 5 heures 3/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Eugène Dollfus, Schæffer, Camille Kœchlin, Robert Bourcart, Grossheintz, Horace Kœchlin, Camille Schœn, Galland, Stamm, Fehr, Binder.

La lettre de M. Alb. Schlumberger, lue à la séance du mois de juin, a été adressée à M. Alb. Scheurer, et non pas au comité. — Cette rectification faite, le procès-verbal est adopté.

Un nouveau sel d'antimoine, présenté sous le nom de *Vomitartarine* par M. C.-O. Finckh, à Stuttgart, est renvoyé à l'examen de M. Schœllhammer.

M. Robert Bourcart fait une communication sur l'emploi de l'acétate d'urane comme mordant pour la soie et la laine.

Un échantillon de mica trempé, soumis au comité de chimie, sera examiné par M. Camille Schœn.

M. Fehr a constaté que les acides diazosulfoniques obtenus par double décomposition des chlorures diazoïques avec le bisulfite de soude, se conservent intacts en présence des phénols alcalisés, tant que les mélanges se trouvent à l'abri de la lumière, et s'y combinent pour former des colorants oxyazoïques, sous l'influence des rayons solaires. Les essais faits avec un certain nombre d'agents chimiques (oxydants, réducteurs, etc.) pour provoquer la combinaison par leur présence sont restés sans résultat. M. Fehr est prié de présenter une note sur ces observations intéressantes.

La séance est levée à 6 heures 3/4.

CHOIX DE BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES ET SUR CEUX QUI S'Y RAPPORTENT

Année 1889. — Juin.

ARTS CHIMIQUES.

PRODUITS CHIMIQUES.

— 197214. — 4 avril 1889, Kolbe, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé de fabrication des acides oxyméthoxybenzolcarboniques.

— 197223. — 4 avril 1889, Condy, représenté par la Société Matray et Ce, boulevard Henri-IV, 31, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de la céruse.

— 197308. — 8 avril 1889, Schroedter (les sieurs), représentés par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 86, Paris. — Appareil pour la purification du mercure.

— 197335. — 9 avril 1889, Hake, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements à la fabrication du nitrate d'ammoniaque.

— 197336. — 9 avril 1889, Aubertin, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de traitement des eaux industrielles.

— 197368. — 10 avril 1889, Bergner, représenté par la Société Louis Gudmann et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Centrifuge pour liquides.

— 197440. — 13 avril 1889, Wolsheim, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé perfectionné pour désinfecter et purifier toutes les eaux corrompues en général.

— 197441. — 13 avril 1889, le même. — Nouveau réactif pour la désinfection, la conservation, etc.

— 197483. — 15 avril 1889, Société Solvay et Ce, représentée par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Appareil distillatoire, caustificateur ou séparateur à effet multiple.

— 197495. — 15 avril 1889, Ordonneau, représenté par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Préparation de matières tartreuses et de lies plâtrées avec les vinasses de distillation des vins.

— 197496. — 15 avril 1889, Hillé, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau désinfectant.

— 197538. — 16 avril 1889, Riffel, rue d'Assas, 68, Paris. — Appareil de production de l'hydrogène.

— 197555. — 17 avril 1889, Garnier, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Fabrication d'un sulfate double de cuivre et de fer pour l'agriculture.

— 197622. — 29 avril 1889, De la Roche, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé chimique rendant la corne ou l'écaille inaltérable en leur conservant l'élasticité la plus complète.

— 197717. — 25 avril 1889, Meyer, rue Brochand, 5, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'acide sulfurique.

— 197810. — 27 avril 1889, Société Dahl et Ce, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé pour la fabrication de dinitrobenzylbenxydine et dinitrodibenxyltolidine et leur transformation en diamidodibenxylbenxydine et diamidodibenxyltolidine.

MATIÈRES COLORANTES, ENCRES.

— 197252. — 5 avril 1889, Istrati, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Fabrication de nouvelles matières colorantes dites : *les Francéines*.

— 197370. — 10 avril 1889, Macé et Perez, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements aux encres d'imprimerie.

— 197396. — 11 avril 1889, Société Badische anilin et Sodafabrik, représentée par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Préparation de matières colorantes azoïques tirant sur mordants métalliques dérivées de la β-naphtolhydroquinone et de ses acides sulfoconjugués, ainsi que la préparation des acides sulfoconjugués de la β-naphtolhydroquinone.

— 197488. — 15 avril 1889, Société anonyme Compagnie parisienne des couleurs d'aniline, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de production de matières colorantes.

— 197489. — 15 avril 1889, la même. — Procédé de préparation d'une imide-combinaison du chlorure de fluorescéine.

— 197490. — 15 avril 1889, la même. — Procédé de préparation d'une matière colorante de la série des indulines, soluble dans l'eau.

— 197815. — 1er mai 1889, Peyrusson, place Denis-Dussoubs, à Limoges. — Nouveau vert de lumière.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIBLES.

— 197358. — 12 avril 1889, Bouchaud-Pracisq fils, à Angoulême. — Nouveau procédé de fabrication de l'acide nitrique et extension de l'idée au perfectionnement des poudres de guerre et autres.

— 197488. — 13 avril 1889, Gibbins, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Perfectionnemeuts dans les mines explosibles sur terre et sur mer.

CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMERIE.

— 197252. — 5 avril 1889, Bollinckx fils, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Acidification dans le vide dans le traitement des matières grasses.

— 197256. — 9 avril 1889, Seigle-Goujon, représenté par Brocard, rue Ferrandière, 44, à Lyon. — Application des injecteurs pulvérisateurs dans le traitement des graisses et huiles organiques ou minérales.

— 197541. — 23 avril 1889, Bonnier, rue de Douai, 34, à Lille. — Nouveau système d'étendelle tout en fils métalliques galvanisés (ou autres) avec garniture en peau de chameau.

— 197619. — 20 avril 1889, Lévy, représenté par Morane jeune, rue Jenner, 23, Paris. — Nouvelle étrindelle employée dans les presses à stéarine.

— 197713. — 20 avril 1889, Hagemann, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé pour extraire des lessives mères de savon la glycérine et les produits secondaires.

ESSENCES, RÉSINES, CIRES, CAOUTCHOUC.

— 197298. — 8 avril 1889, Charriron, représenté par le sieur Micaud, avenue du Rond-Point, 4, aux Lilas (Seine). — Mélange de produit chimique destiné à remplacer le sulfure de carbone dans la dilatation du caoutchouc.

— 197398. — 11 avril 1889, Lennard, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Perfectionnements dans la distillation du goudron et dans les appareils employés à cet effet.

— 197544. — 17 avril 1889, Henri, représenté par Parmentier, rue de Lancry, 10, Paris. — Nouveau clarificateur.

BOISSONS.

— 197255. — 8 avril 1889, Wyss, représenté par la Société Freydier, Dubreuil et Janicot, rue de l'Hôtel-de-Ville, 31, à Lyon. — Procédé de fabrication du malt de teinture pour brasseries.

— 197295. — 6 avril 1889, Gicqueau, rue Barbès, 18, à Courbevoie (Seine). — Liqueur apéritive dite : *Amer Gicqueau.*

— 197309. — 8 avril 1889, Reininghaus, représenté par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Perfectionnements à la préparation du malt.

VIN, ALCOOL, ÉTHER, VINAIGRE.

— 197282. — 23 mars 1889, Morfaux et Mathieu, à Constantine (Algérie). — Appareil et procédé de caractérisation des colorants dérivés de la houille dans les vins.

— 197292. — 7 mars 1889, Coquard, rue Beudant, 5, Paris. — Procédés et appareils de purification de l'alcool et des flegmes alcooliques de toutes provenances.

— 197522. — 12 février 1889, Gerbet, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Préparation d'un nouveau ferment excitateur, son application industrielle à la fabrication des vins champagnisés et autres boissons gazeuses, et appareil servant à cette fabrication.

— 197570. — 4 février 1889, — Winter, à Fort-de-France (Martinique). — Purification du rhum par un procédé chimique (brevet de cinq ans).

— 197606. — 19 avril 1889, Collette (les sieurs), représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé d'épuration des flegmes et de l'alcool par le charbon en poudre et de revivification de ce charbon.

SUBSTANCES ORGANIQUES, ALIMENTAIRES ET AUTRES, ET LEUR CONSERVATION.

— 197312. — 4 avril 1889, Quaglio, représenté par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé de fabrication de capsules de bouillon.

— 197564. — 17 avril 1889, Chevet, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de fabrication d'un extrait de bouillon pulvérisé.

ENGRAIS ET AMENDEMENTS, VIDANGES.

— 197284. — 8 avril 1889, Michelon, rue Gravelotte, 25, à Toulouse. — Engrais antiphylloxérique.

— 197300. — 8 avril 1889, Barillot, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Procédé d'épuration des eaux vannes.

197524. — 16 avril 1889, Hirshfeld, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédés et appareils perfectionnés pour le traitement des matières fécales.

ARTS TEXTILES.

TEINTURE, APPRÊT ET IMPRESSION, PAPIERS PEINTS.

— 197348. — 9 avril 1889, Schevelin et Mindovsky, représentés par Dumas, rue Saint-Georges, 29, Paris, — Procédé pour lessiver et blanchir les matières textiles et y fixer les matières colorantes organiques au moyen des résidus acides et alcalins des produits de naphte.

— 197530. — 16 avril 1889, Bannister, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans la teinture de tissus en laine et d'autres étoffes tissées et feutrées.

— 197711. — 24 avril 1889, Van Laer, représenté par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Nouveau système d'enlevages applicables à l'impression des tissus, fils, peaux, et de toutes substances textiles, de nature animale ou végétale, pour l'obtention de nuances bariolées, blanches ou autres, des pointés, des chinés, etc.

MINES ET MÉTALLURGIE.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER.

— 197215. — 4 avril 1889, Compagnie dite « The alliance Aluminium Company limited », représentée par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de réduction fractionnée, applicable à l'extraction de l'aluminium.

— 197279. — 6 avril 1889, Hannay, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements dans les appareils pour l'application et l'alimentation du chlore employé à l'extraction de l'or de ses minerais.

— 197620. — 20 avril 1889, Nahnsen, représenté par Dieuaide, rue de la Banque, 18, Paris. — Procédé pour l'extraction électrolytique de l'aluminium, des alliages d'aluminium et du magnésium hors des solutions de leurs sels.

— 197643. — 20 avril 1889, Société électro-métallurgique française, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé pour maintenir à l'état ouvert un bain liquéfiable au feu et soumis à l'électrolyse, ainsi que pour répartir les fondants à ajouter et non encore fondus aux masses déjà fondues du bain électrolytique, et appareil employé à cet effet.

— 197660. — 23 avril 1889, Glibert, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé d'émaillage sur cuivre, et principalement sur les ustensiles de cuisine en cuivre.

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE.

— 197497. — 15 avril 1889, de Place, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Tannage rapide des peaux, *système de Place.*

VERRERIE.

— 197505. — 15 avril 1889, Simon, représenté par la Société Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Procédé de fabrication du verre à vitre et à glace, ainsi que du verre perforé.

— 197673. — 23 avril 1889, Rostaing, Geille et Garchey, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de fabrication de marbres factices, vitraux et autres produits analogues dits : *marbres céramiques.*

NOTICES DIVERSES

Sur le thiocamphre. — Nouvelle matière désinfectante.

Par Emerson Reynolds.

(*Chemical News*, 21 juin 1889.)

A tout médecin pratiquant on demande de temps en temps : « Comment pourrais-je le plus aisément possible désinfecter cette pièce ? » après le développement d'une maladie infectieuse ou de la mort dans une maison d'habitation; et il n'est pas du tout facile de répondre simplement. La difficulté est de recommander une substance d'une application facile et méritant réellement confiance.

Le chlorure de chaux, le « fluide de Condy », l'acide carbolique, etc., sont tous plus ou moins bons lorsqu'on peut les mettre en contact direct avec les objets à désinfecter; mais dans le cas d'une chambre, c'est justement là le difficile, parce que la simple exposition des substances dont nous venons de dire les noms, en solution ou d'autre manière, est d'un usage impossible dans une pièce d'habitation.

Les divise-t-on avec soin, — spécialement l'acide carbolique, — elles ne produisent plus d'effet; d'ailleurs, la *pulvérisation* implique la présence de l'opérateur dans la chambre à son vif désagrément et danger possible, ou l'usage d'un appareil coûteux et d'un emploi gênant.

Il est ainsi bien évident que les appartements ne peuvent être désinfectés dans le sens vrai que par les gaz ou les vapeurs de substances très volatiles connues pour leur propriété nécessaire : le pouvoir de détruire la vitalité des bactéries de toute nature.

Nous sommes réduits de la sorte, dans la pratique, au chlore gazeux, à la vapeur nitreuse ou au gaz dioxyde de soufre; mais toutes les méthodes usuelles pour la production de ces corps en quantité suffisante sont plus ou moins dangereuses, et la désinfection par leur emploi ne peut être convenablement exécutée si ce n'est par des personnes exercées, puisqu'il y a risque de corrosion par des acides énergiques, ou d'incendie des boiseries, etc.

Depuis que je rédige le chapitre sur la « Contagion et désinfection » dans le *Manuel de la santé publique*, j'ai cherché quelques moyens plus simples que ceux dont l'usage est recommandé pour la désinfection des salles d'habitation, afin de mettre toute personne intelligente à même d'atteindre le but proposé sans risque d'incendie, sans emploi de matériaux corrosifs ou de grandes quantités d'agents chimiques de cette nature et sans impliquer la présence de l'opérateur dans la pièce, ni l'emploi d'un appareil particulier.

Cette recherche a eu un plein succès, et j'ai aujourd'hui le plaisir de pouvoir mettre sous vos yeux le singulier liquide capable de remplir les conditions spécifiées tout à l'heure et auquel a été donné le nom de thiocamphre.

La base de ce nouveau désinfectant est un très curieux liquide produit par la mise en contact du gaz dioxyde de soufre et du camphre. Aux températures ordinaires, le gaz isolé demande une pression de plus de deux atmosphères pour se liquéfier; mais le camphre, en raison de son attraction chimique, peut liquéfier le gaz dioxyde de soufre sans aucune pression quelconque.

Dans ce liquide sont dissoutes plusieurs bactéridies connues; par conséquent, le thiocamphre est *tout entier* désinfectant; toutefois, je ne suis pas libre d'entrer dans de plus grands détails, parce que la spécification du brevet n'a pas encore été publiée.

Une certaine quantité du liquide a été conservée dans mon laboratoire, depuis près de deux ans, en flacon fermé par du liège et n'a pas éprouvé d'altération sensible pendant ce temps.

Le thiocamphre possède des propriétés presque uniques; car il peut, d'un côté, être conservé sans pression dans des flacons à la température moyenne, et, d'un autre côté, la simple exposition du liquide en couche mince à l'air détermine constamment le dégagement de volume relativement énorme du gaz dioxyde de soufre chargé des vapeurs de l'autre énergique désinfectant. Ces gaz et vapeurs se diffusent au travers de l'atmosphère tout entière dans une chambre bien fermée et peuvent naturellement atteindre toutes choses dans la pièce en les laissant agir pendant un temps raisonnable.

Alors se pose la question de savoir si le gaz dioxyde de soufre peut détruire la bactérie, particulièrement sous la forme infectieuse, lorsqu'il peut l'atteindre. Sur ce point, les preuves sont restées jusqu'ici plutôt un peu vagues, mais cependant les résultats conduisent à la conclusion que le gaz dioxyde de soufre est un bactéricide puissant. Heureusement, la vérité de cette conclusion vient d'être mise hors de doute par une étude critique du sujet, faite à l'aide des méthodes modernes d'étude bactériologique. Cet examen a été poursuivi à Paris par MM. Dubief et Bruhl, sous la direction du docteur Dujardin-Beaumetz, et les résultats en ont été communiqués récemment à l'Académie des sciences (1).

En prenant pour point de départ un air riche en germes de toute espèce et combinant la méthode de Miquel pour compter les bactéries et la culture alcaline, Dubief et Bruhl ont trouvé que les germes sont toujours diminués de proportion après l'action du gaz dioxyde de soufre dilué. Par conséquent, ce gaz détruit la vitalité des bactéries. Ensuite, les deux auteurs ont trouvé le nombre des bactéries détruites, augmenté lorsqu'on prolonge l'action du gaz, et cette action destructive accélérée lorsque l'humidité de l'air est accrue.

Dans toutes les expériences où l'on a fait usage du gaz dioxyde de soufre plus ou

---

(1) *Comptes rendus*, t. 8, p. 324.

moins dilué, *ce corps s'est montré particulièrement fatal aux micrococci* et aux bactéries dont ils étaient accompagnés, les uns répandus dans toute l'étendue de l'atmosphère, les autres attachés aux murailles. Ces micrococci appartenant à la classe des organismes que les désinfectants vrais ont pour but de détruire, ce témoignage de la valeur du dioxyde de soufre est d'une importance exceptionnelle.

Dernièrement, ces recherches ont montré que le gaz dioxyde de soufre est un sûr bactéricide même à l'état sec, bien que l'on doive accorder plus de temps à la production de ses pleins effets.

Le poids de ces résultats pour estimer la valeur du thiocamphre est grand; car si le gaz dioxyde est en lui seul le puissant bactéricide reconnu par MM. Dubief et Bruhl, son mélange avec les vapeurs d'un autre désinfectant d'une efficacité bien établie doit être une combinaisou utile. En outre, il n'existe pas à ma connaissance de matière, excepté le thiocamphre, capable de dégager un volume relativement si grand de gaz dioxyde de soufre (le contenu d'un petit flacon de six onces peut fournir plus de 20,000 centimètres cubes), sans aucun traitement spécial, sauf l'exposition en une couche très mince dans une vieille écuelle en bois ou une assiette, dans l'air de la chambre à désinfecter. D'ailleurs, une once de thiocamphre secoué vivement avec un quart de gallon d'eau constitue un désinfectant énergique pour les cas ordinaires, tels que l'arrosement de diverses matières, la purification des tuyaux, etc. De son côté, une dissolution encore plus étendue (une once pour un gallon d'eau) peut être employée pour savonner les vêtements dont les personnes infectées avaient été couvertes.

Le résidu du thiocamphre a une odeur aromatique agréable. Ce désinfectant concentré peut aujourd'hui s'obtenir à bon marché, parce qu'une compagnie formée pour sa fabrication peut produire plusieurs quintaux de thiocamphre par semaine.

Sur la présence de l'étain dans certaines espèces de sucre; sur un moyen de le découvrir et sur l'influence probable de cette substance sur la santé publique.

Par PHIPSON.

Un gros échantillon de sucre acheté à Londres, aux magasins bien connus de *Demerara*, m'a été soumis récemment pour l'examiner. Il avait une couleur jaune d'or, était un peu humide et, en le dissolvant dans l'eau, il formait une liqueur trouble en laissant une proportion considérable de résidu.

Madame E..., désirant l'analyse de ce sucre, me fit savoir que ses domestiques refusaient de s'en servir, mais sans donner aucune raison. Elle se plaisait elle-même à tenir compte de sa douceur extrême et elle en avait fait usage pendant près de six semaines; mais à la fin de cette période, elle avait été atteinte de diarrhée, *accompagnée de douleurs*, dont elle ne s'était pas sentie jusqu'alors dans des attaques semblables et elle avait cru pouvoir en conséquence regarder le sucre comme la cause de cette indisposition. Elle avait abandonné la consommation de ce genre de sucre et le malaise avait cessé dans l'espace de quelques jours.

Telle était l'information dont on me fit part sur l'échantillon dont il s'agit.

La solution de ce sucre avait une couleur jaune d'or, une odeur aromatique très agréable et une saveur très douce.

J'ai fait trois analyses du sucre et je l'ai trouvé contenir 0.04 pour 100 d'oxyde d'étain, une proportion considérable de glucose et une grande quantité de cendre (2.70 pour 100), riche en chaux avec un peu de phosphate de chaux et d'oxyde de fer. L'étain est l'impureté principale et il est nécessaire de lui donner l'attention.

En juin 1881, j'avais été invité à assister au meeting du comité de l'Inde occidentale de Londres, après avoir découvert une petite quantité d'oxyde d'étain dans quelques échantillons de sucre, à moi remis pour en faire l'analyse, par plusieurs membres du

comité. A cette occasion, j'appris l'usage du chlorure d'étain fait dans la préparation de certaines espèces de sucre pour la vente, dans le but de leur donner une nuance dorée, objet d'une grande admiration, et on me demanda mon opinion sur l'influence de la petite proportion d'étain trouvée dans les échantillons analysés relativement à la santé des consommateurs. J'avais eu deux échantillons seulement à examiner et la proportion d'étain dans les deux était si petite que j'exprimai ma croyance de l'innocuité complète si l'on ne dépassait pas la limite indiquée (0.001 pou r 100), mais en même temps je recommandai de prendre de grandes précautions dans l'emploi de l'étain.

Il semble, malgré cela, que l'on a fait usage de proportions considérablement plus grandes et le temps paraît venu d'examiner de très près ce procédé de « purification » du sucre.

Nous avons plusieurs moyens permettant de découvrir l'étain dans le sucre et d'évaluer avec précision sa quantité ; mais il faut observer avec soin certaines précautions afin de ne pas s'exposer à des résultats erronés.

La méthode dont je me sers est la suivante :

On prend au moins deux onces de l'échantillon et on les fait dissoudre dans une certaine quantité d'eau froide et *sans séparer le résidu* on rend la solution légèrement acide par l'acide chlorhydrique; on la sature ensuite par l'hydrogène sulfuré. Pour les deux onces de sucre, je prends environ une pinte d'eau et une ou deux drachmes d'acide hydrochlorique. Lorsque la solution est saturée d'hydrogène sulfuré je couvre le vase avec une lame de verre et *je laisse la solution produire son dépôt pendant au moins quarante-huit heures.* Le liquide clair doit être alors décanté presque en entier le dépôt reçu dans un filtre et lavé. Ce dépôt contient le sulfure d'étain mêlé avec les impuretés insolubles. On le sépare en lavant avec du sulfure d'ammonium, et de la solution on le sépare en le précipitant par l'acide hydrochlorique, *versé juste en quantité suffisante,* puis on laisse de nouveau le liquide au repos pendant quarante-huit heures. En opérant ainsi, le sulfure d'étain, *tout entier,* est rassemblé : on le fait sécher, on le transforme par calcination avec les précautions ordinaires en acide stannique dont on prend le poids.

Quant à l'action des composés d'étain sur l'économie animale, nous devons rappeler la ressemblance par ses réactions chimiques de l'oxyde d'étain avec les oxydes d'antimoine et d'arsenic, très parfaitement ; et ces deux oxydes sont des poisons très énergiques. Toutefois Orfila compare l'action des sels d'étain sur les tissus plutôt à celle du bichlorure de mercure ou sublimé corrosif. Les sels d'étain ne sont pas employés dans la thérapeutique et nous savons peu de chose de leurs effets à très petites doses; mais on regarde depuis longtemps le chlorure d'étain (chlorure stanneux) comme une substance très dangereuse. Le docteur Christison, dans son ouvrage sur « les poisons », rapporte un cas d'empoisonnement volontaire au moyen de ce chlorure, et Meinel (1851) cite un autre cas dans lequel le chlorure d'étain avait été produit par l'action d'un sel impur et humide sur diverses plaques métalliques.

Les empoisonnements observés dans ces dernières années par l'usage des vases d'étain ont été attribués au plomb dont l'étain est grandement adultéré, à cause du bon marché du plomb.

W. Stone dans ses *Tableaux toxicologiques* (traduits en français), d'après la onzième édition anglaise, par Acar, pharmacien de l'hôpital militaire, à Anvers, 1853, dit sous le titre : *Etain, chlorure, hydrochlorate et oxyde*, aux doses vénéneuses, que ces substances produisent les symptômes suivants :

« Saveur styptique, nauséeuse, constriction de la gorge, vomissements et *douleur dans tout l'abdomen*, selles abondantes, pouls faible, dur et fréquent, mouvements convulsifs de la face et des membres, en certains cas paralysie : la mort s'ensuit généralement lorsqu'on a pris le chlorure ou l'hydrochlorate. »

On trouve d'autres remarques sur l'action toxique des sels d'étain dans les *Annales d'hygiène publique*, par Poumey (1845) et Pobley (1869). A une époque plus rapprochée nous avons les expériences d'Ungar et Bodländer (1887), relatives à plusieurs composés

d'étain et, parmi ces composés, le chlorure stanneux et le tartrate de sodium et d'étain. Ces expériences ont été faites sur des grenouilles, des lapins et des chiens; et dans tous les cas les symptômes toxiques terminés par la mort, ont apparu pour les fortes doses; en même temps avec de très petites doses « les résultats étaient semblables à ceux d'autres métaux et de nature à miner graduellement la santé ».

Tel étant l'état des choses et en vue de l'énorme consommation du sucre par le public de toutes les classes, je suis d'avis de ne pas tolérer dans la pratique l'usage des sels d'étain, ni de tout autre ingrédient nuisible pour la purification ou l'embellissement du sucre.

En prenant les analyses rapportées ci-dessus comme le résultat moyen vrai (relatif à l'échantillon du poids de cinq livres) on est assuré que toute personne consommant comme moi-même environ quatre onces de sucre par jour, assimile à peu près sept dixièmes de grains d'oxyde d'étain sous forme de composé organique ou de chlorure), chaque jour en faisant usage de cette sorte de sucre, ou bien on peut dire : Toute personne prenant seulement le quart de cette proportion, une once par jour, absorbe environ deux dixièmes de grain d'oxyde d'étain par jour et pleinement plus d'un grain et demi par semaine; d'ailleurs les poisons métalliques ayant une tendance à s'accumuler dans les organes, vitaux ou autres, on ne saurait dire le degré de malaise où peut conduire une longue consommation de sucre chargé d'une telle impureté.

Dans ces dernières années plusieurs substances nuisibles ont été proposées et employées dans la fabrication du sucre : entre autres, les principales sont la *baryte*, la *strontiane* et l'*acide oxalique*. Il en résulte, par conséquent, un devoir pour tous les chimistes qui se consacrent d'eux-mêmes aux analyses pour la santé publique, c'est, pour la découverte des impuretés ou de l'adultération des aliments et des articles de pharmacie, de rechercher soigneusement les substances dont nous venons de parler en faisant largement connaître les résultats obtenus.

Un sucre qui montre à l'analyse même plus de 98 ou 99 pour 100 de sucre de canne peut contenir encore une proportion suffisante d'une impureté nuisible et se montrer réellement très dangereux pour la santé.

Minerai de nickel platinifère du Canada.

Par W. Clarke et Ch. Catlett.

Pendant l'automne de 1888, nous avons reçu, par deux voies différentes, des échantillons de minerai de nickel, extraits des mines de la Compagnie du cuivre du Canada, à Sudbury, Ont.

Par l'une des voies nous avons eu des sulfures en masse, à examiner pour le nickel et le cuivre; par l'autre, nous parvinrent des sulfures similaires, en même temps que des matériaux, terres ou espèces de graviers, en tout sept échantillons.

Dans ce dernier cas, on nous demandait la recherche du platine et nous en avons trouvé dans cinq de ces échantillons, les graviers dont nous venons de parler nous en ont fourni jusqu'à 74.85 onces (métaux du groupe de platine), par tonne de 2,000 livres.

Au début de nos recherches nous étions absolument incrédules relativement à l'existence du platine dans tels minerais; mais la découverte de la sperrylite dans des matériaux provenant des mêmes mines, par M. Wels (1), nous a donné quelque encouragement à le rechercher; nous avons fait nos expériences avec une grande application dans ce sens.

Les minerais de sulfure de Sudbury qui nous ont été soumis, offraient tous les mêmes caractères. Ils consistaient en masses mélangées dans lesquelles prédominait

(1) Voir le *Moniteur scientifique.*

une substance grise qui se ternissait facilement, accompagnée d'un peu de chalcopyrite, probablement d'un peu de pyrite et d'une très petite quantité de quartz.

Nous avons d'abord examiné deux échantillons massifs :

L'un nous a donné 31.41 pour 100 de nickel et un peu de cuivre ;

L'autre a donné 35.39 pour 100 de nickel et 5.20 de cuivre.

Le minerai de nickel en lui-même s'est présenté comme un sulfure de nickel et de fer, et les minerais de cette espèce n'étant pas communs, il nous a paru désirable de les examiner très attentivement.

Ainsi que nous l'avons dit tout à l'heure, le minéral nickel est l'élément prédominant dans les masses dont nous avons eu à faire l'examen. Il est massif, d'un gris d'acier et excessivement altérable dans l'air ; sa pesanteur spécifique déterminée par le picnomètre est 4.541.

Une analyse du minerai trié avec le plus grand soin a donné les résultats suivants :

Ni	41.96
Fe	15.57
Cu	0.62
S	40.80
SiO^2	1.02
	99.97

On n'a pu y trouver ni cobalt ni arsenic.

Les chiffres ci-dessus plaident fortement en faveur du rapport R : S :: 4 : 5 et approximativement pour la formule :



$$Ni^3 Fe S^5.$$

Si l'on déduit la silice, et d'ailleurs le cuivre considéré comme chalcopyrite en mélange, et si l'on recalcule les autres parties à 1 pour 100, on trouve les chiffres suivants :

	Analyse.	Ni^3FeS^5
Ni	43.18	44.6
Fe	15.47	14.4
S	41.35	41.0
	100.00	100.0

En résumé le minéral a la composition N : S^5 avec *à peu près* un quart du nickel remplacé par du fer.

Les espèces connues jusqu'à présent avec lesquelles cette formule s'accorde sont la polydymite de Laspeyres dont le minéral de Sudbury est évidemment une variété ferrifère. Quelles relations peut-il avoir avec la beyrichite, la pyrrhotine : c'est jusqu'à présent un sujet de grande incertitude.

Probablement, dans la plupart des cas, le constituant nickelifère de la pyrrhotine est la millerite ; mais d'autres sulfures tels que la polydymite peuvent aussi se présenter peut-être.

La polydymite dont on avait fait choix pour l'analyse ci-dessus venait de la masse dans laquelle on avait préalablement trouvé en moyenne 35.39 de nickel et 5.20 de cuivre.

La masse pesait plusieurs kilogrammes et était remarquablement exempte de quartz. La même masse avec deux petits fragments qui lui ressemblaient furent examinés d'ailleurs pour le platine au moyen de la méthode suivante :

Une partie d'une tonne de minerai finement pulvérisé fut traitée par l'acide nitrique jusqu'à ce que la totalité, la totalité pratique des sulfures, ait été dissoute. Le résidu séché fut ensuite essayé de la manière ordinaire, excepté que pour faciliter la coupellation on ajouta un peu d'argent pur au bouton de plomb.

De la perle finale on élimina l'argent en le faisant dissoudre dans l'acide sulfurique, et le platine resta sous la forme d'une poussière grise très divisée. Cette dernière se

dissolvait aisément dans l'eau régale et donnait toutes les réactions nécessaires à l'identification parfaite du métal. Les résultats ont été les suivants, *A* représentant la grande masse dans laquelle on avait déterminé la polydymite :

A....................	2.55 onces Pl par tonne	ou 0.0087	pour 100.
B....................	1.8	— 0.0060	—
C....................	7.0	— 0.0240	—

Tout le métal dont on a mesuré le poids était du platine, c'est certain; mais il peut avoir contenu de petites quantités des autres métaux du même groupe. La matière séparée n'était pas assez abondante pour permettre une évaluation exacte des métaux plus variés associés au platine.

Probablement le platine existe dans le minéral à l'état de sperrylite quoique ce point n'ait pas été démontré; la proportion du platine dans la masse très soigneusement examinée demanderait pour former de la sperrylite seulement 0.007 pour 100 d'arsenic environ, ce qui est une trop petite quantité pour être découverte par les moyens ordinaires d'analyse.

L'existence du platine en quantités appréciables dans un minéral de ce genre est une chose véritablement extraordinaire qu'il puisse être extrait avec avantage; c'est une question dont la solution reste pendante.

PUBLICATIONS NOUVELLES

L'Impression des tissus de coton. — Blanchiment, Impression, Teinture; par Antonio Sansone, ancien directeur de la section de teinture à l'Ecole technique de Manchester, principal rédacteur du journal *The Textile Manufacturer* pour la section de teinture et d'impression; traduit de l'anglais par J.-A. Montpellier, chimiste, répétiteur de technologie et de chimie à l'Ecole supérieure de commerce de Paris. — 1 vol. in-8° de 500 pages, avec un atlas de 38 planches doubles en partie, et une seconde collection de 11 planches représentant les cartes d'échantillons de tissus imprimés. — Prix cartonné : 30 francs.

Cet ouvrage, le plus récent de tous ceux qui ont paru jusqu'à ce jour sur ce sujet, est dû à un praticien habile qui a reçu les conseils de savants, tels que Emile Kopp, dont il fut l'élève à l'Ecole polytechnique de Zurich; du savant Camille Kœchlin, de Mulhouse, et de son fils Horace Kœchlin, de Lœrrach, si ingénieux dans les progrès qu'on lui doit. Dire que Otto Witt et E. Nœlting ont approuvé et recommandé ce livre comme nécessaire depuis l'application des nouvelles matières colorantes, est en faire un éloge suffisant. Sa publication fort remarquable est due aux soins particuliers des éditeurs anglais, MM. Abel Heywood and Son, à Manchester, ainsi qu'à notre consciencieux éditeur français, M. Georges Carré.

Ce livre se trouve à Manchester, à Londres, et à Paris, chez Georges Carré, 58, rue Saint-André-des-Arts.

Librairie J.-B. BAILLIÈRE et Fils, 19, rue Hautefenille, Paris.

LE CENTENAIRE DE LA SCIENCE.

Le Monde vu par les savants s'adresse à tous ceux, petits ou grands, qui sont curieux des choses de la nature, qui cherchent dans les lectures sérieuses des joies douces et des émotions vraies : à ceux même qui ne possèdent sur l'histoire de notre globe aucune notion positive, il apportera profit et plaisir, une instruction amusante et un amusement instructif; il exercera l'active curiosité de l'enfance; il sera un sujet de méditation pour l'âge mûr; mis à la portée de tous, il répandra partout, au foyer de la famille comme dans l'atelier, les salutaires leçons de la science.

Les figures, semées à profusion et, pour ainsi dire, à chaque page, sont dues à nos

meilleurs artistes; elles sont le commentaire vivant de ces tableaux qui se déroulent devant le lecteur.

Cette encyclopédie, où le vrai luxe de l'exécution est uni à un bon marché inusité, constitue à la fois un riche album et un livre intéressant, qui parle à la fois à l'esprit et aux yeux, assez sérieux pour instruire, assez original pour charmer.

Le *Monde vu par les savants* formera un beau volume de 1000 pages grand in-8° à deux colonnes, avec 800 figures intercalées dans le texte représentant des tableaux de la nature, des scènes pittoresques de science, de géographie physique, de géologie, de botanique, de zoologie, etc. Il se publie en 30 séries. On recevra franco, chaque semaine, une série, en adressant aux éditeurs, MM. J.-B. BAILLIÈRE ET FILS, 19, rue Hautefeuille, un mandat postal de QUINZE FRANCS.

Pour recevoir, à titre de spécimen, une série de 32 pages, il suffit de joindre à la lettre de demande 3 timbres-poste de 15 centimes.

Les Boissons hygiéniques. — L'eau et les filtres. L'eau glacée. Les eaux minérales. Les eaux gazeuses artificielles. Les infusions. Le thé. Le café. Le lait. Les fruits et les boissons de fruits. Le cidre. Le vin de raisin sec. La bière. Par S. ZABOROWSKI. — Paris, 1889, 1 vol. in-16 (Petite Bibliothèque médicale) de 160 pages, avec figures intercalées dans le texte. — Prix : 2 francs.

Librairie ALCAN, successeur de GERMER-BAILLIÈRE, 108, boulevard Saint-Germain.

La *Bibliothèque scientifique internationale*, dirigée par M. Émile Alglave, vient de s'enrichir d'un nouvel ouvrage : **La France préhistorique,** par M. Émile CARTAILHAC. C'est à la fois un livre de haute science et un livre de vulgarisation. Plus que tout autre, par ses recherches spéciales poursuivies depuis vingt ans, l'auteur était à même de présenter le résumé critique et fidèle de l'état des études préhistoriques en France. Les illustrations, qui sont des plus nombreuses et des mieux soignées, renferment une foule de documents inédits jusqu'à ce jour. Les conclusions sont soigneusement appuyées sur des faits que le style agréable de l'auteur rendra clairs pour le grand public. Parmi les chapitres les plus originaux et les plus intéressants, nous citerons l'historique des progrès de la science sur les civilisations primitives et l'ancienneté de l'homme. Un autre qui a pour titre : « Ère tertiaire, incertitude des origines de l'humanité, » ne détourne pas, comme on l'a fait si souvent, ce grave problème des lumières de la géologie et de la zoologie. A propos des manifestations artistiques de nos ancêtres de l'âge du renne, M. Cartailhac se livre à une série de considérations des plus curieuses qu'apprécieront à la fois les artistes et les savants. Le culte des morts aux différents âges de la pierre est traité d'une façon toute nouvelle. Ajoutons que c'est en grande partie sur l'ethnographie comparée que M. Cartailhac base ses déductions, méthode excellente empruntée aux sciences naturelles. — 1 vol. in-8°, cartonné à l'anglaise. — Prix : 6 francs.

Du Traitement des aliénés dans les familles, par le docteur CH. FÉRÉ, médecin de Bicêtre.

Cette question est l'une de celles portées au programme du *Congrès international d'hygiène et d'assistance publique.*

Dans la première partie de son livre, l'auteur montre les avantages de l'assistance des aliénés dans les familles; il s'appuie sur les résultats fournis par les institutions coloniales de Gheel et de Lierneux en Belgique, sur la pratique du patronage familial en Écosse et en Amérique, et il passe en revue les conditions dans lesquelles ce mode d'assistance économique peut être applicable en France. Dans la seconde partie, il étudie les conditions et les principales difficultés du traitement des aliénés dans les familles, et il arrive à conclure que, si ce mode de traitement est applicable dans une large mesure dans les classes aisées, il ne peut être étendu aux aliénés pauvres que lorsqu'ils sont incurables et inoffensifs. — 1 vol. in-18. — Prix : 2 fr. 50.

Le **Manuel d'hydrothérapie** du docteur Macario, dont la 4e édition vient de paraître à la librairie Félix Alcan, a largement contribué à populariser l'emploi de l'eau froide, tant comme moyen thérapeutique que comme moyen hygiénique.

Son livre s'adresse non seulement aux médecins, mais aussi à toutes les personnes soucieuses de suivre les préceptes d'une hygiène rationnelle et fortifiante. A cette nouvelle édition est jointe une *Instruction sur les bains de mer*, qui est un véritable guide pratique des baigneurs. L'auteur y étudie les propriétés spéciales de l'eau de mer et de l'atmosphère maritime, les conditions pratiques de l'administration de l'hydrothérapie marine et les principales affections auxquelles doit s'appliquer cet ensemble de moyens. — 1 vol. in-12. — Prix : 2 fr. 50.

Librairie FURNE-JOUVET et Ce, successeurs, rue Palatine, 5, à Paris.

Dans notre livraison de janvier 1889, page 128, à laquelle nous renvoyons pour ne pas nous répéter, nous avons annoncé que M. Louis Figuier avait commencé une suite à son grand ouvrage qui a eu tant de succès à son apparition : « *Les Merveilles de la science.* » Cette suite doit faire deux volumes même format que les quatre volumes de cette époque. Nous venons de recevoir le cinquième volume complet. Ce volume forme 740 pages et est enrichi de 545 figures toutes fort remarquables. Les sujets les plus importants sont traités dans ce volume. Citons : Machine à vapeur. Bateaux à vapeur. La locomotive et les chemins de fer. Locomobiles. Paratonnerre. Pile de Volta. L'électro-magnétisme et machines à courant d'induction. Moteur électrique. Galvanoplastie et dépôts électro-chimiques. Télégraphe aérien. Télégraphie électrique. Télégraphie sous-marine et câble atlantique. Aérostats. — Prix de ce volume : 10 francs. — Le sixième volume est sous presse et ne sera pas moins important.

Librairie GAUTHIER-VILLARS et Fils, 55, quai des Grands-Augustins.

Le Développement de l'image latente, par A. de la Baume-Pluvinel. La photographie au gélatino-bromure d'argent. — 1 vol. in-18 faisant partie de la Bibliothèque photographique.

Le Cylindrographe, appareil panoramique, par P. Moessard. — Première partie : le cylindrographe photographique. Chambre universelle pour portraits, groupes, paysages et panoramas. — 1 vol. in-18, avec une grande planche hors texte.

Le Cylindrographe. — Deuxième partie : application nouvelle de la photographie aux levés topographiques. — 1 vol. in-18, faisant partie de la Bibliothèque photographique.

Annuaire de l'observatoire municipal de Montsouris pour l'an 1889. Météorologie. Chimie. Micrographie. Applications à l'hygiène. — 1 vol. in-18 de 555 pages. — Prix : 2 francs.

Nous avons été heureux de trouver dans l'*Annuaire de Montsouris pour* 1889 peu de changements, et seulement de réelles améliorations, notamment un tableau de la tension de la vapeur d'eau de degré en degré, depuis — 30° jusqu'à + 60°. Les cinquante pages qui résument les observations de Montsouris en 1888 constituent également un document fort utile.

Comme les années précédentes, le volume se termine par une étude sur les eaux météoriques, travail dû à M. Albert Lévy, et le onzième mémoire de M. Miquel sur les poussières organisées de l'atmosphère. Pour beaucoup de lecteurs, cette partie est la plus intéressante; pour tous, elle est instructive.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME III[e]. — II[e] PARTIE

Livraison 574 OCTOBRE Année 1889

LE NOIR D'ANILINE ET LES PROCÈS DE M. GRAWITZ

Vu l'intérêt que présente la question de la validité des brevets de M. Grawitz pour toute la teinture française, nous croyons devoir mettre sous les yeux de nos lecteurs quelques nouveaux documents :

1° Le jugement du tribunal de Lille, du 29 juillet 1889 ;
2° L'arrêt de la Cour d'Angers du 22 juillet 1889 ;
3° La réponse de MM. Charles Girard et E. Noelting à un rapport d'expertise présenté à la Cour d'Angers par MM. Gautier et Bardy, rapport ayant déterminé le jugement de la Cour en question ;
4° Des extraits de lettres adressées à M. Noelting à propos de sa brochure : *Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline* ;
5° Une lettre adressée à M. Noelting par des membres du Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse ;
6° Une lettre de M. Réber, président du Comité de chimie de la Société industrielle de Rouen ;
7° Un avis de M. C. Haeussermann ;
8° Des extraits de journaux techniques.

(1)

Affaire Grawitz contre les teinturiers.

JUGEMENT RENDU PAR LE TRIBUNAL CIVIL DE LILLE, LE 29 JUILLET 1889.

« Attendu que Grawitz, titulaire de 8 brevets ou certificats d'addition pris par lui du 30 septembre 1874 au 22 mars 1877, revendique la propriété d'un procédé en noir d'aniline qu'il a défini en ces termes dans sa demande : « En mélangeant un sel d'aniline « et un sel métallique oxydant, teindre à bain plein en noir, montant directement sur la « fibre textile et pouvant, suivant la durée de l'opération, pousser jusqu'à noir parfait « et inverdissable, l'opération commençant à froid, pour s'achever au besoin à l'aide « de la chaleur », et réclame des dommages-intérêts tant aux quatre teinturiers, défendeurs au procès, comme contrefacteurs de son procédé, qu'aux quatre autres défendeurs comme détenteurs de produits contrefaits ;

« Attendu que les experts commis par jugement de ce siège, pour émettre leur avis sur la contrefaçon, sont en désaccord ;

« Qu'il résulte du rapport de la majorité, que ces deux experts se sont transportés dans les usines de Humbert, Campion, Fievet-Delimal et de la dame Foveau-Piedanna, pour y faire procéder, sous leurs yeux, aux opérations de teinture en noir d'aniline telles qu'elles sont pratiquées dans leurs établissements ;

« Qu'ils ont constaté que les teintures étaient effectuées dans des terrines ou des petits bacs où l'on mélangeait de l'huile d'aniline, du bichromate de soude, de l'acide chlorhydrique, et dans lesquels on foulait le coton à la main, en levant et en replongeant alternativement le tissu, et que la durée de l'opération, pour arriver au noir, était de 85 secondes à 3 minutes environ ;

« Qu'ils ont reconnu que ce mode d'opérer était conforme à un procédé de teinture des tissus en noir d'aniline décrit par Bobœuf dans un brevet du 15 juillet 1865, depuis longtemps tombé dans le domaine public ;

« Que d'après cette constatation, et l'étude des autres documents, ils concluent que Grawitz s'est inspiré, pour prendre ses brevets, de la rédaction des brevets antérieurs, sans y avoir apporté aucune idée nouvelle, aucune idée originale ;

« Attendu qu'il résulte, au contraire, du rapport de la minorité que les procédés décrits dans les procès-verbaux dressés chez les quatre teinturiers défendeurs n'ont pas été décrits par Bobœuf, ni par aucun autre, et constituent une contrefaçon des brevets Grawitz ;

« Attendu que le texte de Bobœuf (qui a principalement divisé les experts) est ainsi conçu :

« D'après ce qui vient d'être expliqué, on comprend que l'on pourrait également
« teindre des tissus, ou obtenir des précipités en versant un sel d'aniline neutre ou ordi-
« naire dans un sel (chromate et bichromate par exemple), que ce sel ne précipiterait
« pas, en rinçant ensuite en eau acidulée ou en ajoutant de l'acide dans les dissolutions
« mélangées ».

« Attendu que, d'après les défendeurs qui s'appuient sur l'avis de la majorité, ce texte serait clair, qu'il indiquerait deux systèmes applicables à la teinture des tissus, le premier en deux bains, suivant lequel, après avoir imprégné les fibres textiles de sel d'aniline de chromate ou bi-chromate, on détermine la réaction par un rinçage en eau acidulée où la matière tinctoriale s'oxyde et devient le noir d'aniline ; le second, en un seul bain par l'addition dans les dissolutions mélangées de l'acide qui produit l'oxydation, ce qui serait le mode opératoire appliqué dans leurs usines ;

« Attendu que Grawitz, en s'étayant des motifs déduits dans le rapport de la minorité, oppose que Bobœuf a clairement exprimé, dans le préambule de son brevet, l'objet de son invention qui était de procéder par voie de doubles décompositions, pour arriver à une production instantanée de couleurs nouvelles, et qu'il a ajouté plus loin, dans ce même brevet, que toutes les couleurs obtenues par lui étaient solubles dans certaines substances déterminées ; que ces divers caractères ne se rencontreraient, ni dans la méthode du bain plein, ni dans les produits qu'elle a donnés ; que Bobœuf aurait manqué de logique s'il avait proposé un système différent des doubles décompositions ; que son brevet aurait été nul pour insuffisance de description, en n'indiquant pas les proportions des réactifs ; que la conséquence est que la partie du paragraphe qui conseille l'addition de l'acide dans les dissolutions mélangées s'appliquerait exclusivement à la formation des précipités, l'autre partie relative au rinçage en eau acidulée se référant à la teinture des étoffes ;

« Attendu que les règles d'interprétation déduites par le demandeur ne sont pas applicables à la cause ;

« Qu'il ne s'agit pas, en effet, de vérifier si le brevet Bobœuf, depuis longtemps abandonné au domaine public, a été originairement valable, ni de rechercher si cet inventeur dans les longs développements qu'il a donnés à ce brevet, a été fidèle à sa conception primordiale et aux règles de la logique, ni de décider s'il a bien ou mal qualifié la combinaison chimique qui engendre le noir d'aniline, bien ou mal déterminé la nature de ce produit ;

« Que la question à résoudre par le tribunal est de savoir si, d'après les indications de ce document, les hommes du métier, y compris le demandeur, ont été suffisamment renseignés pour, sans effort d'intelligence, faire l'emploi du bain plein pour la teinture des tissus en noir d'aniline, de telle sorte que ce procédé doive être réputé tombé dans le domaine public antérieurement aux brevets Grawitz ;

« Attendu que l'affirmative n'est pas douteuse ;

« Que les deux experts, en la présence desquels ont été pratiquées les opérations de teinture dans les usines de Roubaix, ont reconnu sans hésitation que ce mode d'opération n'était pas autre que le procédé qu'ils lisaient dans Bobœuf, et que l'expert dissident, pour justifier une opinion contraire, s'est vu dans la nécessité de recourir à une argumentation scientifique trop subtile pour frapper des esprits non prévenus ;

Que si, d'ailleurs, faisant abstraction des commentaires des experts, on se refère à la lecture du paragraphe sustranscrit, on acquiert la certitude que l'addition de l'acide dans les dissolutions mélangées peut, d'après la construction de la phrase, s'appliquer aussi bien à la teinture des tissus qu'à la formation des précipités, et que ce n'est qu'en faisant violence au texte qu'on arrive à introduire une spécification que l'auteur n'y a pas mise ;

« Que cela suffit pour établir que le système du bain plein, appliqué à la teinture des tissus en noir d'aniline, avait été vulgarisé dix ans avant que Grawitz, après des tentatives d'appropriation du noir d'aniline, et de l'inverdissabilité de ce noir, a cherché plus tard à s'approprier ce procédé en l'encadrant dans une nouvelle formule;

« Attendu qu'il n'y a pas lieu, d'après ce qui précède, de s'arrêter aux autres documents de la cause, desquels il paraît résulter que l'usage du bain plein, où le teinturier réunit tous les agents nécessaires pour la production de la couleur directement sur les fibres textiles, était dans la pratique courante de la teinturerie antérieurement au brevet, et que, dès 1871, dans la région rouennaise, on teignait les tissus en noir d'aniline avec les substances préconisées par Grawitz, suivant plusieurs procédés satisfaisants ;

« Attendu, relativement à l'intervention de la chaleur et à la vaporisation, que Grawitz n'a pas fait entrer ces éléments dans la formule où il a nettement précisé sa revendication ;

« Qu'il est renseigné, d'ailleurs, par la majorité que l'emploi de la chaleur et de la vaporisation sont des manipulations courantes de la teinturerie depuis un temps immémorial ;

« Attendu que, dès qu'il est reconnu que la contrefaçon n'existe pas, il n'échet de rechercher si, dans certaines de leurs parties, les brevets très complexes du demandeur contiennent des inventions brevetables ;

« Que la nullité n'en doit être prononcée que relativement au procédé de teinture qui fait l'objet du litige ;

« Sur les demandes reconventionnelles :

« Attendu que des dommages-intérêts sont dus aux défendeurs pour le tort causé par les poursuites de contrefaçon, et par les saisies descriptives ;

« Que le tribunal a des éléments suffisants pour en fixer dès à présent l'importance ;

« Par ces motifs,

« Le Tribunal annule les brevets et certificats d'addition susvisés, mais en tant seulement qu'ils sont relatifs à la teinture des tissus en noir d'aniline, en bain plein, dans les conditions ci-dessus décrites ;

« Déboute en conséquence Grawitz de son action en contrefaçon :

« Le condamne à payer aux défendeurs à titre de dommages-intérêts, savoir : à Humbert, à Campion, à Fievet-Delimal et à la veuve Foveau-Piedanna, à chacun d'eux la somme de 1,000 francs avec intérêts judiciaires, et aux quatre autres défendeurs, aussi à chacun d'eux la somme de 500 francs, avec intérêts judiciaires ;

« Autorise, en outre, les défendeurs, à titre de supplément de dommages-intérêts, à

faire insérer le présent jugement dans quatre journaux à leur choix aux frais du demandeur, sans que le coût de ces insertions excède la somme de 1,000 francs.

« Condamne Grawitz en tous les dépens. »

---

(2)

ARRÊT DE LA COUR D'ANGERS, DU 22 JUILLET 1889.

« Attendu qu'en suite de l'arrêt du 27 février 1888, les questions principales qui restent à résoudre au procès sont les suivantes : 1º Si, comme l'a soutenu Beck, le brevet de Grawitz, du 30 septembre 1874 (nº 105130), produit en copie imprimée, dont l'exactitude n'est pas contestée, est nul en totalité, parce que ses moyens de production et de teinture en noir d'aniline ne seraient pas nouveaux; — 2º Si, comme l'a également soutenu Beck, le brevet de Grawitz, du 3 novembre 1874 (nº 105554), produit de la même manière que le précédent, est nul, d'abord pour insuffisance de description, et ensuite pour défaut de nouveauté; — 3º Si Grawitz est le premier qui ait monté un bain plein tel que ce bain est défini, d'après Grawitz lui-même, au susdit arrêt, et contenant les éléments générateurs du noir, tels que l'aniline, le bichromate de potasse et quelquefois un sel métallique; s'il est le premier qui ait plongé dans un tel bain la fibre qui s'y teint; et s'il peut réclamer autre chose, comme nouveauté, que des procédés particuliers spéciaux pour mettre en œuvre le bain plein tel qu'il le décrit; — 4º Si Boissel a contrefait ces procédés spéciaux;

« Attendu que Beck, maintenant son moyen de nullité, non seulement contre le brevet nº 105554, mais aussi contre le brevet nº 105130, soutient de plus, aujourd'hui, que ce brevet est frappé de déchéance par application de la loi du 31 mai 1856, parce qu'il n'aurait jamais été exploité industriellement par Grawitz;

« Attendu enfin que ce dernier a renoncé à l'enquête à laquelle il avait été autorisé à faire procéder;

« Attendu, en ce qui concerne le brevet du 30 septembre 1874, qu'il résulte des documents du procès, et notamment de l'avis de la majorité des experts, que, si bien, d'une part, des noirs verdissables ou inverdissables ont été décrits et produits antérieurement à Grawitz, et si, d'autre part, il n'est pas possible d'attribuer à celui-ci le droit exclusif d'employer la réaction mutuelle de l'aniline, des sels métalliques et des chromates ou chlorates solubles en général, pour obtenir des noirs d'aniline, il est du moins certain que les noirs de Grawitz doivent être particularisés par la méthode du bain plein qui a servi à les produire, et que le droit d'employer la réaction mutuelle de ces oxydants et sels d'aniline doit lui être attribué à ce point de vue de l'application à la teinture; que ce qui est donc nouveau dans le brevet en question, c'est le procédé à l'aniline, au perchlorure de fer et au chromate; que, quant à ce procédé, qui donne des résultats industriels importants, aucune antériorité ne peut être opposée audit brevet, d'où il suit que ce dernier est valable;

« Attendu que Grawitz n'a encore encouru aucune déchéance de ce brevet; qu'en effet, il est établi qu'il n'a pas cessé de l'exploiter industriellement, notamment en confectionnant des encres à marquer le linge, qui sont faites par les procédés au chlorate;

« Attendu, relativement au brevet du 3 novembre 1874, qu'il résulte encore des documents de la cause : 1º que la description insérée audit brevet est suffisante et que les procédés décrits donnent des résultats industriels, puisqu'ils ont pour résultat de fixer dans le bain lui-même, sur les fibres textiles, l'éméraldine, degré d'oxydation intermédiaire de l'aniline par l'action sur un sel d'aniline d'un sel métallique oxydant, complétée par celle d'un chlorate ou d'un chromate; — 2º que le premier procédé indiqué au brevet est nouveau; qu'il diffère essentiellement notamment du procédé décrit par Lauth dans ses brevets et certificat d'addition de 1869 et dans sa note publiée en 1873, ni le nombre des opérations, ni la nature chimique des agents mis en œuvre,

ni les résultats n'étant les mêmes, et le procédé Grawitz étant fondé sur l'oxydation de l'aniline à l'état de base libre par le perchlorure de fer et le dépôt préalable sur la fibre de l'éméraldine, premier degré de fabrication du noir, tandis que le procédé de Lauth est fondé sur la fixation préalable d'un mordant métallique oxydant insoluble, dans lequèl ne se trouve aucun des éléments organiques du noir; — 3° Que le second procédé indiqué au susdit brevet que du procédé breveté par Persoz en 1867, en ce que c'est l'aniline elle-même qui se trouve d'abord fixée sur la fibre dans un premier état d'oxydation, tandis que, dans Persoz, le mordant fixé sur la fibre est entièrement métallique et ne renferme aucun des éléments destinés par leur oxydation à produire le noir;

« Que, d'autre part, le mode opératoire de Persoz est l'inverse de celui de Grawitz, puisque, dans le procédé Persoz, c'est le mordant métallique qui, fixé sur la fibre, est immergé dans un bain de sel d'aniline soluble, tandis que, dans le procédé Grawitz, c'est l'aniline transformée à l'état d'éméraldine insoluble qui se trouve d'abord fixée sur la fibre et est ultérieurement transformée en noir par l'action d'un bain de sel métallique oxydant soluble;

« 4° Enfin, qu'on doit attribuer à Grawitz le droit exclusif de teindre en noir d'aniline à l'aide de la réaction mutuelle des agents chimiques susrappelés : aniline, sels métalliques, chlorates ou chromates, en tant que cette réaction est utilisée en bain plein, c'est-à-dire en faisant monter la couleur progressivement sur la fibre, en passant par les différentes phases de l'oxydation;

« Attendu, en ce qui touche le bain plein, qu'il est établi par les documents du procès, et spécialement par l'étude à laquelle s'est livrée la majorité des experts : 1° Que Grawitz est le premier qui ait monté, dans son brevet n° 105130 et dans l'addition de ce brevet du 3 octobre 1874 (produite en copie imprimée), un bain plein avec les éléments générateurs du noir, tels que l'aniline, le bichromate de potasse, et quelquefois un sel métallique; — 2° qu'il est le premier qui ait plongé dans un tel bain la fibre qui s'y teint; — 3° Que la pratique ou des brevets antérieurs ont pu, il est vrai, indiquer de former un bain par le mélange de l'aniline et du chromate, mais sans teindre en noir, ni en couleur intermédiaire (éméraldine), dans un pareil bain, qui était rendu inactif par divers artifices;

« Que le brevet Bobœuf, notamment, ne constitue nullement, pas plus d'ailleurs que les autres brevets invoqués par Beck, une antériorité opposable à Grawitz; que ce brevet n'établit aucun bain plein assimilable à celui de l'intimé;

« Que Bobœuf n'a pas eu l'idée de constituer un bain de teinture avec le mélange de tous les éléments producteurs de la couleur à l'état actif, capables de précipiter, par leur réunion mutuelle et leur action concomitante, de manière que le précipité formé dans le bain aille à la fibre et la teigne; qu'il a toujours voulu, au contraire, opérer cette réunion des éléments producteurs de la couleur seulement sur la fibre et non dans le bain lui-même, de manière que la formation de la couleur, qui est instantanée, n'ait lieu qu'à la place qu'elle doit définitivemeut occuper;

« Attendu que la teinture progressive en bain plein doit donc être attribuée à Grawitz indépendamment de toute circonstance accessoire et de tout dosage, du moment qu'il y a réellement teinture en bain plein, c'est-à-dire coloration de la fibre dans le bain lui-même, les procédés dudit Grawitz permettant l'obtention du noir d'aniline directement applicable à la teinture et à l'impression, et constituant l'application nouvelle de moyens conduisant à un résultat industriel par une méthode propre au susnommé, qui est celle du bain plein;

« Attendu, sur la contrefaçon, qu'il est établi par les documents du procès, et en dehors de l'aveu de Beck, que les procédés suivis par ce dernier constituent la teinture en bain plein et sont identiques aux procédés brevetés par Grawitz;

« Attendu que les antériorités doivent être démontrées d'une manière positive et certaine, et que c'est à celui qui les invoque à les établir, ce que ne fait pas le sieur Beck; que la majorité des experts a constaté que le procédé qu'il a pratiqué et qu'il

prétend avoir acheté de Müller-Pack, puis avoir été perfectionné par Bretonnière, n'a rien de commun avec celui qui a fait l'objet d'un brevet du même Müller-Pack avec Jarosson, du 2 juin 1872; qu'il ne saurait dériver de brevets antérieurs à ceux de Grawitz, et notamment du brevet Bobœuf, que l'appelant a ensuite invoqué; la teinture pratiquée par Beck étant progressive et non instantanée, la couleur se produisant par une oxydation de l'aniline et non par double décomposition, et les produits obtenus n'étant pas les mêmes; qu'enfin le procédé pratiqué par Beck est évidemment la teinture en bain plein de Grawitz;

« Attendu que Beck ne prouve pas avoir employé les procédés dont il fait usage, dès une époque antérieure aux brevets Grawitz;

« Attendu que la confiscation des objets contrefaits doit être ordonnée aux termes de l'article 49 de la loi du 5 juillet 1844; que des dommages-intérêts sont dus à Grawitz, mais que la Cour n'a pas les éléments suffisants pour en fixer le chiffre; qu'enfin il n'y a lieu d'ordonner que l'insertion des qualités des parties et le dispositif du présent arrêt;

« La Cour : Ouï à l'audience du 17 juillet 1889 les avoués et avocats des parties, ainsi que M. l'avocat général Bissaud en ses conclusions et après en avoir délibéré :

« Déclare valables les brevets de Grawitz et déclare que Beck les a contrefaits;

« Ordonne la confiscation des objets reconnus contrefaits dont il a été constitué dépositaire à l'origine du procès;

« Le condamne, à défaut de représentation desdits objets, à en payer la valeur à Grawitz;

« Le condamne à lui payer, de plus, des dommages-intérêts à fixer par état, et, pour ce faire, dit que M. Guihal, expert à Angers, qu'à l'audience du 17 juillet 1889 les parties personnellement présentes ont, au cas où l'expertise viendrait à être ordonnée par la Cour, déclaré choisir pour expert, et pour expert unique, en le dispensant du serment, déterminera, par l'examen des livres de Beck, et, en l'absence de livres, par tous modes d'investigation, notamment par le relevé des achats d'aniline et de bichromate, la quantité des objets teints en contrefaçon des brevets de Grawitz, et évaluera les dommages-intérêts dus par l'appelant;

« Ordonne l'insertion des qualités des parties et du dispositif du présent arrêt dans dix journaux au choix de Grawitz, aux frais de Beck;

« Condamne ce dernier en tous les dépens de première instance et d'appel, y compris ceux d'expertise; liquide les dépens d'appel à   et les distrait au profit de Me Pichard, avoué, sur ses affirmations de droit.

« MM. Forquet de Dorne, premier président; Morainville, Gallot, Lefèvre et Giron, conseillers.

« M. Bissaud, avocat général; Me Moutin, greffier.

« Me Pouillet, du barreau de Paris, et Me Pichard, avoué, pour M. Grawitz.

« Me Allart, du barreau de Paris, et Me Lelong, avoué, pour M. Beck. »

---

(3)

Réponse au Rapport d'expertise sur la valeur des brevets de M. Grawitz présenté à la Cour d'appel d'Angers par MM. Gautier et Bardy.

Par MM. Ch. Girard, directeur du laboratoire municipal de Paris,
et E. Noelting, directeur de l'École de chimie de Mulhouse.

Dans un procès en contrefaçon de procédés de teinture en noir d'aniline, intenté par M. S. Grawitz à MM. Boissel et Beck, l'expertise a été confiée par la Cour d'appel d'Angers à MM. Decaux, Gautier et Bardy. Ces trois experts n'ayant pu se mettre

d'accord, ont déposé deux rapports distincts, l'un émanant de M. Decaux, l'autre de MM. Gautier et Bardy.

Plusieurs teinturiers nous ont soumis le rapport de la majorité des experts, en nous priant de donner sur les conclusions de ce rapport notre avis motivé.

Nous avons cru pouvoir accepter cette mission sans outrepasser notre compétence, car l'un et l'autre nous avons étudié la question du noir d'aniline depuis nombre d'années.

L'un de nous, en effet, est un des auteurs de la *Consultation technique pour des teinturiers de France*, publiée à Rouen en 1886; l'autre, par sa position de directeur de l'Ecole de chimie de Mulhouse, a eu l'occasion de s'occuper d'à peu près toutes les questions touchant à la fabrication et à l'application des matières colorantes. Il vient en outre, de se livrer depuis plusieurs mois à une étude spéciale du noir d'aniline, qui a été publiée à la librairie Stueckelberger de Mulhouse sous le titre d'*Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline* (1).

Nous aurons, à diverses reprises, dans la suite de notre argumentation, occasion de nous référer à ces deux documents.

Comme dans toute la partie scientifique, les rapports relatifs aux affaires Boissel et Beck sont identiques, nous nous contenterons de discuter le premier ; nos arguments seront également valables pour le second.

Le rapport de MM. Gautier et Bardy se divise en deux grands chapitres.

Dans le premier, ils examinent la demande en nullité totale des brevets de Grawitz, formée par le défendeur, pour cause soit d'insuffisance de description, soit de défaut de nouveauté; dans le second, ils étudient la question du bain plein et de la contrefaçon.

CHAPITRE I.

Les questions posées par la Cour d'Angers relatives au chapitre I sont les suivantes :

« En ce qui concerne le brevet du 30 septembre 1874, n° 105130, dont la descrip-
« tion est d'ailleurs, dès à présent, déclarée suffisante :

« 1° Le noir en pâte et en poudre verdissable ou inverdissable, n'a-t-il pas été décrit
« et produit antérieurement à Grawitz, notamment par Perkin, par Alland, par Persoz,
« par Glanzmann ?

« 2° Est-il possible d'attribuer à Grawitz le droit exclusif d'employer la réaction
« mutuelle de l'aniline, des sels métalliques et des chlorates ou chromates solubles ?
« Cette réaction et son emploi n'ont-ils pas été pratiqués par les antériorités invoquées
« par l'appelant ?

« En ce qui concerne le brevet du 3 novembre 1874, n° 105554, considéré en lui-
« même et indépendamment des certificats d'addition postérieurs :

« 1° La description insérée audit brevet est-elle suffisante pour permettre l'exécution
« de la présente invention ?

« 2° Est-il possible d'attribuer à Grawitz le droit exclusif de teindre en noir d'aniline
« les matières textiles, à l'aide de la réaction mutuelle des agents chimiques sus-
« énoncés ?

« 3° Le premier procédé indiqué audit brevet, pour la mise en œuvre de cette réac-
« tion, est-il nouveau ? N'est-il pas au contraire analogue et même identique, avec une
« nuance insignifiante, au procédé décrit par Lauth, par ses brevets et certificats
« d'addition de 1869 et par sa note publiée en 1873 ?

« 4° Le deuxième procédé indiqué au brevet Grawitz est-il nouveau ? N'est-il pas, au
« contraire, identique au procédé breveté par Persoz en 1867 ? »

---

(1) On peut se procurer cette brochure chez tous les libraires. Pour la recevoir *franco*, il suffit d'envoyer trois francs en mandat-poste ou en timbres à M. Stueckelberger, libraire à Mulhouse (Alsace).

MM. les experts (page 6 du rapport Boissel) reconnaissent les faits suivants :

« Dans l'espèce, avant les procédés Grawitz, non seulement la transformation de « l'aniline en noir, et le principe chimique, l'oxydation, qui préside à cette transforma- « tion, étaient connus, mais encore les agents d'oxydation eux-mêmes, chromates, « chlorates, persels ou peroxydes métalliques, utilisables ensemble ou séparément, « avaient été déjà indiqués. La teinture elle-même avait été réalisée, au moyen de ces « éléments, mais mis en œuvre de diverses manières.

« Nous les retrouvons dans les brevets du demandeur et la Cour, éclairée par les « débats antérieurs et par le donné acte décerné à Grawitz, ne nous demande pas « effectivement si Grawitz est l'inventeur d'un corps nouveau, ou de moyens nouveaux « de produire ce corps, mais bien si le breveté *a fait réagir ces éléments dans des « conditions nouvelles pour l'obtention d'un produit industriel, et s'il a su utiliser la com- « binaison de ces éléments pour produire la coloration des fibres, dans des conditions par- « ticulières, qui constituent la méthode de teinture définie par un arrêt, sous le nom de « TEINTURE EN BAIN PLEIN.* »

Le point essentiel à établir était d'après cela si M. Grawitz était réellement l'inventeur de la méthode de teinture en bain plein pour le noir d'aniline, et si cette méthode se trouve décrite dans ses brevets. MM. les experts commencent par conséquent leur étude par l'examen desdits brevets.

Brevet n° 105130 *du* 30 *septembre* 1874.

Dans son *Histoire du noir d'aniline*, l'un de nous a longuement discuté ce brevet et a conclu à sa nullité complète ; nous prions le lecteur de se reporter à ce document aux pages 94 à 100.

M. Grawitz, pour démontrer la valeur de ses procédés et leur nouveauté, n'a fait qu'une seule expérience : il a préparé du noir en poudre par la réaction mutuelle de l'huile d'aniline, du perchlorure de fer et du chlorate de soude dans le rapport de leurs équivalents chimiques.

Ce procédé n'est absolument pas nouveau.

Il n'est pas touché, il est vrai, par les antériorités de Perkin, Alland, Persoz, Glanzmann, Bobœuf, Rave, que MM. les experts citent seules, mais il est primé par les procédés de Higgin (*Histoire*, p. 48), Kruis (*Ibid.*, p. 50) et Dullo (*Ibid.*, p. 19), qui sont absolument identiques avec le procédé soi-disant nouveau de M. Grawitz.

Le brevet n° 105130 ne contient donc pour le noir en poudre *aucun procédé nouveau*, et de ce chef il doit être déclaré nul. Ce n'est pas en effet une nouveauté que d'employer un sel de fer basique, produit par l'action de l'aniline sur le perchlorure de fer, là où les prédécesseurs employaient un sel ferrique quelconque.

M. Grawitz est donc mal venu d'affirmer que le procédé au chlorate et sel ferrique se différencie nettement, par la nature des réactifs employés, de tous ceux qu'on lui opposait comme antériorités.

Comme M. Grawitz ne cite que ce seul procédé à l'appui de la nouveauté et de la validité de son brevet, et que ce procédé, ainsi que nous venons de le voir, n'est nullement nouveau, il reconnaît lui-même implicitement la nullité de son brevet.

Les conclusions tirées par MM. les experts à la page 13, relativement à la validité du brevet n° 105130, sont donc entièrement caduques, et avec elles tombent aussi tous les arguments qu'ils étayent sur le brevet en question.

Il est très étonnant que les antériorités si topiques de Kruis et de Dullo aient échappé à MM. les experts.

A la page 13, MM. les experts parlent du *mode opératoire spécial*, pour lequel la réaction mutuelle de l'aniline, des sels métalliques et des chlorates et chromates appartiendrait à M. Grawitz. Quel est ce *mode opératoire spécial ?* Nous ne le voyons pas. Dans le brevet en question, M. Grawitz travaille comme tout le monde, avec cette diffé-

rence qu'il prend moins d'acide, ce qui rend le procédé défectueux au point de vue industriel.

Perfectionner à rebours des procédés connus, ne constitue pas une invention.

Les procédés d'impression du brevet n° 105130, ne valent rien et ne sont pas nouveaux.

M. Grawitz les applique maintenant à *l'imprégnation*, procédé qu'il a emprunté aux teinturiers du nord de la France. *S'approprier les procédés des autres ne constitue pas une invention.*

Brevet n° 105554 *du* 3 *novembre* 1874.

Les procédés décrits dans ce brevet ne sont pas nouveaux. Il n'y a d'à peu près original pour *le premier procédé*, que le mode opératoire qui n'est pas pratique. Kopp avait obtenu de l'éméraldine par l'action du perchlorure de fer sur les sels d'aniline (*Histoire*, p. 13); Persoz, de même (p. 9, note 4); Wood et Wright avaient oxydé l'éméraldine par le chromate à l'état de noir (p. 41).

Donc, en principe, rien de nouveau.

Quant au *deuxième procédé*, Kopp avait obtenu l'éméraldine par le sel ferrique, Wood et Wright (p. 41), l'avaient obtenue par les sels de cuivre; Rheineck avait formé du *noir par l'action simultanée des sels de fer et de cuivre*. M. Grawitz n'opère pas autrement. Il forme l'éméraldine par le fer et le cuivre et l'oxyde ensuite par le chromate.

Dans ce deuxième procédé il n'y a donc également rien de nouveau.

Les deux procédés manquent donc de nouveauté, bien qu'ils ne soient en effet pas *identiques* avec les procédés Lauth de 1869 et Persoz de 1867. Il y a néanmoins entre eux une certaine analogie, avec cette différence toutefois, que les procédés Lauth et Persoz conduisent à des résultats industriels, ce qui n'est pas le cas pour ceux de M. Grawitz.

Emploi de la réaction mutuelle (p. 23).

Quand M. Grawitz parle de réaction *concomitante*, il ne fait nullement réagir tous les éléments dans le même bain. En fin de compte il les y réunit, il est vrai, car il transporte les éléments du premier bain, au moyen du coton, dans le second; mais dans beaucoup de procédés antérieurs, on n'opérait pas autrement. M. Grawitz aussi bien que ses prédécesseurs réalisent en opérant ainsi ce que nous appelons le *bain plein de première espèce.*

CHAPITRE II.

TEINTURE EN BAIN PLEIN ET LA CONTREFAÇON.

M. Grawitz définit le procédé du bain plein, le procédé qu'il revendique, de la manière suivante :

« Il consiste à mettre en présence dans un même vase les éléments producteurs du « noir d'aniline et la fibre à teindre, à plonger celle-ci dans le mélange et à l'y laisser « se nourrir, se charger de couleur, de telle sorte que la fibre se teint avec le noir, qui « est pourtant insoluble, tout comme s'il était soluble. M. Grawitz, revendique la « teinture en bain plein, soit qu'on la pousse jusqu'au noir inverdissable, soit qu'on « l'arrête en chemin, avant d'avoir atteint le moment où le noir est chimiquement « inverdissable; c'est le fait de mettre la fibre dans un bain contenant un mélange des « éléments producteurs du noir, et de l'y laisser jusqu'à ce que la teinture soit montée « sur la fibre, qui constitue le procédé qu'il revendique ».

Le procédé en question est ce que nous avons appelé, dans un autre mémoire, le « bain plein de deuxième espèce ». Nous avons appelé « bain plein de première espèce », celui dans lequel on réunit la fibre et les éléments producteurs du noir dans un seul bain, avec cette particularité qu'on imprègne la fibre dans un premier bain

d'une partie des éléments générateurs du noir, et qu'on porte ensuite cette fibre dans un deuxième bain, qui en contient une autre partie. C'est dans ce deuxième bain, contenant à la suite du transport la fibre et tous les éléments générateurs dn noir, que celui-ci se développe.

Eh bien ! une lecture attentive des brevets n°s 105130 et 105554 montre à l'évidence que le bain plein de *deuxième espèce*, le seul dont il soit question dans le jugement de la Cour d'Angers, ne se trouve dans aucun de ces deux brevets. Il est mentionné *pour la première fois* dans le certificat d'addition du 24 août 1876.

A ce moment, *le principe du bain plein de deuxième espèce*, qui se trouve déjà dans les brevets Bobœuf, Paraf-Javal, Persoz, avait été rappelé à l'attention des chimistes industriels par les brevets de Tantin et Brière, Pinckney, Coquillion et Jeannolle.

MM. les experts soutiennent que dans son brevet n° 105130 et dans le certificat d'addition du 3 octobre 1874 M. Grawitz pratique bien la teinture en bain plein. Pour le brevet n° 105130, c'est inexact, car M. Grawitz n'y parle que d'IMPRESSION. Quant au certificat d'addition, il y mentionne la TEINTURE EN DEUX BAINS, le bain plein de première espèce, qui était connu et pratiqué bien avant lui, avec les mêmes agents qu'il met en œuvre.

A la page 27, MM. les experts rapportent une expérience de M. Grawitz, qui mate le coton dans un mélange de sel d'aniline, perchlorure de fer et bichromate, prétendant opérer d'après son premier brevet. *Ce procédé ne se trouve pas dans le brevet en question*, qui ne parle que d'*imprimer* le mélange épaissi contenant les trois ingrédients, et de laisser la couleur se développer à l'*étendage*, comme dans les procédés Lightfoot.

Le procédé d'imprégnation en bain court, que M. Grawitz pratique ici, ce n'est pas lui qui l'a inventé; il l'a *emprunté* aux teinturiers du nord de la France, suivant la pratique usitée dans ses brevets de revendiquer pour lui les inventions des autres.

Quant aux procédés *en deux bains*, ils se trouvent *non dans le brevet*, mais dans le certificat d'addition ; ils réalisent, comme nous l'avons répété à satiété, le *bain plein de première espèce*, mais rien n'en appartient à M. Grawitz (voir plus haut).

A la page 31, MM. les experts insistent sur le fait que M. Grawitz aurait établi le premier que le perchlorure de fer oxyde l'aniline; cela prouve tout simplement que MM. les experts ont négligé d'étudier la bibliographie du noir d'aniline (voir *Histoire*, p. 13 et p. 9, note 4).

A la même page 31, MM. les experts revendiquent pour M. Grawitz le droit d'appliquer à la teinture les procédés qu'il avait brevetés pour l'impression. Cette prétention est plus que contestable à notre avis; mais si elle était admissible, elle ne le serait évidemment pas seulement pour M. Grawitz, mais encore pour tout autre qui aurait également le droit d'appliquer à la teinture ou à l'imprégnation les procédés décrits pour l'impression du noir et son développement à l'étendage (car, dans son brevet n° 105130, M. Grawitz parle de développer la couleur à l'étendage).

Si nous comprenons bien les raisonnements de MM. les experts, ils croient trouver dans le premier brevet Grawitz et son certificat d'addition du 3 octobre 1874, le principe du bain plein, tel que le définit la Cour d'Angers : « Mettre dans un même vase les « éléments producteurs du noir d'aniline et la fibre à teindre, plonger celle-ci dans ce « mélange et l'y laisser se nourrir, se charger de couleur, de telle sorte que la fibre se « teint avec le noir qui est pourtant insoluble, tout comme s'il était soluble ».

C'est là certainement une erreur d'interprétation de la part de ces messieurs, qu'ils auront beaucoup de peine à faire partager au monde scientifique et technique.

M. Grawitz ne parle du bain plein *de deuxième espèce*, *celui dans lequel on réunit tous les éléments producteurs du noir*, *pour y plonger ensuite la fibre*, *qui s'y teint*, etc., que dans le certificat d'addition *du 24 août* 1876. Nous soutenons, nous, que ce principe de la teinture en bain plein de deuxième espèce était connu et pratiqué bien avant le 24 août 1876, soit pour monter jusqu'au noir d'aniline, soit pour s'arrêter à un degré d'oxydation moins élevé, l'éméraldine.

Tout d'abord il se trouve, à notre avis, dans Bobœuf. Dans ce brevet, nous avons

aussi bien le bain plein de première espèce — le seul que M. Grawitz eût pratiqué jusqu'en 1876 — que celui de deuxième espèce.

M. Grawitz, tout en concédant ce premier fait, prétend que le second est inexact. Il soutient que Bobœuf ne prescrit l'addition d'acide dans les solutions mélangées de sel d'aniline et de bichromate, que pour la préparation des poudres. Nous soutenons, au contraire, que pour tout lecteur non prévenu la phrase de Bobœuf s'applique aussi bien à la préparation des poudres qu'à la teinture, et, sous ce rapport, le jugement du tribunal de Lille nous donne raison. Les développements de M. Grawitz relatifs à la « double décomposition » n'ont aucune valeur. Il est certain que Bobœuf n'avait pas compris la théorie de ses réactions, qui reposent sur une *double décomposition*, « concomitante », pour nous exprimer comme M. Grawitz, d'une *oxydation* (formation de bichromate d'aniline et oxydation simultanée de l'aniline par l'acide chromique).

Bobœuf dit que les couleurs obtenues par lui sont solubles dans l'aniline et le phénol; M. Grawitz en conclut que, si un noir n'est pas soluble dans ces dissolvants, il ne dérive pas du procédé Bobœuf. Il est certain que si l'on oxyde l'aniline avec peu d'acide chromique, on obtient un précipité noir bleu soluble dans l'aniline; mais si l'on augmente la dose de cet acide — ce qu'on peut faire sans sortir du brevet, puisque celui-ci n'indique pas de proportions — on obtient un noir qui n'est plus soluble que partiellement; si on laisse agir l'oxydant longtemps ou à chaud, le noir n'est plus soluble du tout.

Il est à présumer que Bobœuf a, en effet, été longtemps à trouver le noir facilement soluble dans l'aniline ou les huiles, qu'il cherchait pour en faire des vernis, car le noir peu soluble se forme plus facilement; mais il résulte du texte même de son brevet que cette solubilité, il ne l'a étudiée que pour les noirs en poudre, les seuls pour lesquels elle pouvait présenter de l'intérêt. Pour les noirs fixés sur tissu, on ne voit pas l'intérêt que présenteraient des noirs solubles dans l'aniline, le phénol ou les huiles grasses.

A la page 39, MM. les experts se livrent à des discussions fort diffuses sur la double décomposition, l'instantanéité, etc. Que Bobœuf ait inexactement interprété les faits qu'il avait exactement observés, cela ne peut en rien diminuer la valeur de ses procédés. *Ce qui est certain, c'est que le noir Bobœuf est le produit d'une double décomposition accompagnée dune oxydation progressive.*

A propos de la phrase déjà si souvent torturée : « On comprend que l'on pourrait « également teindre des tissus ou obtenir des précipités en versant un sel d'aniline « neutre ou ordinaire dans un sel (chromates ou bichromates, par exemple), que ce sel « ne précipiterait pas, en rinçant ensuite en eau *acidulée* ou en ajoutant de l'acide dans « les solutions mélangées », MM. les experts citent une consultation de M. Riche, d'après laquelle la première partie de la phrase s'appliquerait seule à la teinture, la seconde à la formation de précipités.

Nous ne pouvons admettre cette dissection scolastique et comprenons la phrase telle qu'elle est sans la soumettre à une décomposition aussi savante. Nous y voyons que Bobœuf dit qu'on peut teindre en mélangeant sel d'aniline, bichromate, y passer le coton, puis rincer en eau acidulée, ou bien passer le coton dans la solution après y avoir ajouté de l'acide.

Une preuve à l'appui de l'opinion que Bobœuf avait bien en vue l'introduction du tissu dans le mélange du sel d'aniline acide et de bichromate ressort de la lecture des passages qui précèdent la phrase en question.

« Ceci exposé :

« Voici, quant à présent, les règles générales qu'on pourra suivre d'abord pour « obtenir la formation *immédiate et instantanée* des nouveaux sels d'aniline.

« Lorsque l'aniline se dissoudra facilement dans l'acide avec lequel on voudra « former un sel, comme dans l'acide hydrochlorique, par exemple, la verser dans cet « acide et mettre, en outre de l'équivalent d'acide nécessaire pour saturer l'aniline « autant d'acide en excès qu'il sera au moins nécessaire pour qu'il puisse agir libre- « ment sur la base du sel avec lequel on voudra mettre le sel d'aniline en contact.

« Si l'on voulait ne se servir que d'une dissolution peu concentrée, POUR NE PAS « ALTÉRER LES TISSUS, etc., mélanger préalablement l'eau à l'acide pour obtenir le degré « voulu avant d'y verser l'aniline.

« En y mélangeant, par exemple, *trois* parties d'acide hydrochlorique avec *une* partie « d'aniline, on obtiendra un sel d'une densité de 18 à 20° Baumé.

« Comme une semblable dissolution pourrait réagir trop énergiquement, on devrait « donc, si l'on voulait ne passer les tissus, etc., que dans une dissolution d'*un* degré, « étendre d'eau préalablement et ne verser l'aniline qu'ensuite.

« ..... Lorsqu'il s'agira de *teindre*, il suffira de passer les tissus (soies, laines ou « autres substances animales, cotons, fils, chanvres, lins, ou toutes autres substances « végétales ou ligneuses) dans le sel ou les sels avec lesquels les sels d'aniline peuvent « former des précipités ou produire des couleurs. Passer, par exemple, les étoffes ou « tissus en chromates ou bichromates de potasse, etc. (au degré voulu et reconnu le « meilleur en teinture pour ne pas altérer les tissus et en suivant les prescriptions « d'usage avant de passer en second bain), et les tremper ensuite dans le sel d'hydro- « chlorate d'aniline. On pourra faire l'inverse si on le juge convenable ou nécessaire. « On passerait alors les tissus en hydrochlorate d'aniline, et ensuite en chromate ou « bichromate de potasse. »

Viennent ensuite des considérations sur le reflet du noir obtenu, puis la phrase citée plus haut : « D'après ce qui vient d'être expliqué, on comprend, etc. »

Il nous semble inutile d'insister plus longuement.

Les lignes que MM. les experts consacrent, aux pages 40 et 41, à l'*instantanéité* en teinture, sont remarquables surtout en ce sens qu'elles montrent que la pratique des opérations tinctoriales leur est peu familière. Ils ont l'air de croire que l'*oxydation de l'indigo réduit* est EN PRATIQUE une réaction *réellement instantanée*. S'ils avaient voulu assister une fois seulement à cette teinture, ils n'auraient pas énoncé une opinion aussi étrange. L'oxydation du blanc d'indigo sur la fibre, le « déverdissage », comme on dit en terme d'atelier, demande *plusieurs minutes*. Le tissu (ou la fibre en général) qui sort jaune de la cuve devient à l'air jaune verdâtre, vert, vert-bleu, puis bleu. Les phénomènes ressemblent tout à fait au « Bobœuf instantané ». Il en est de même de beaucoup d'autres réactions utilisées dans la teinture et l'impression. La transformation de l'acide orthonitrophénylpropiolique en indigo par les réducteurs, le xanthate de soude, par exemple, l'oxydation du blanc d'indophénol, l'oxydation du ferrocyanure ferreux à l'état de bleu de Prusse, l'oxydation du protoxyde de manganèse à l'état de bistre, le virage des jaunes de chrome en orangé par la chaux, toutes ces réactions, *instantanées* dans le tube à essai, surtout en opérant à chaud, demandent, pour s'accomplir, en pratique, sur le tissu, *un temps plus ou moins long*, plus long, dans tous les cas, que la formation du noir Bobœuf instantané.

Les digressions que MM. les experts consacrent aux pages 44 et 45 au brevet Bobœuf sont si diffuses et si peu compréhensibles qu'il nous est très difficile de les suivre. En admettant leurs raisonnements, il ne serait possible de teindre, d'après Bobœuf, ni en un, ni en deux bains, car, quoi qu'on fasse, on s'écarte toujours de l'*instantanéité*, telle que la définissent MM. les experts, *mais telle qu'elle n'existe pas en chimie*. De plus, il se produit toujours une oxydation simultanément avec la double décomposition; CAR, SANS OXYDATION, IL N'Y A PAS DE FORMATION DE NOIR.

N'était le respect dû à la haute situation scientifique de MM. les experts, tout chimiste qualifierait leurs raisonnements d'absolument puérils.

CONCLUSIONS (p. 46 à 72).

Nous renonçons à discuter en détail cette partie du rapport de MM. les experts. Nous avons répondu d'avance à tous leurs arguments, dans la « Consultation technique » et l'« Histoire du noir d'aniline ». Nous devons toutefois nous arrêter encore aux réponses que MM. les experts font aux questions de la Cour d'Angers (p. 72-75). Ils soutiennent

que les noirs Grawitz doivent surtout être particularisés par la méthode du bain plein qui a servi à les produire, et que c'est à ce point de vue de l'application à la teinture qu'on doit lui attribuer le droit d'employer la réaction mutuelle des oxydants et des sels d'aniline.

Nous ne cesserons de répéter que pas un mot du brevet n° 105130 n'indique le bain plein. Ce brevet contient des procédés pour la préparation des noirs en poudre, qui ne sont pas nouveaux, et des procédés d'*impression* qui ne sont ni nouveaux, ni praticables.

Dire après coup qu'on peut appliquer ces procédés à l'imprégnation, que M. Grawitz ne connaissait pas en 1874, qu'il n'a appris à connaître que par les expériences des teinturiers en 1886, et lui attribuer par là la découverte du bain plein, connu bien avant lui, c'est aller absolument à l'encontre de la lettre et de l'esprit du brevet n° 105130.

Quant au brevet n° 105554, les procédés de teinture en trois et en deux bains qu'il décrit ne sont pas nouveaux, et, dans ce brevet, il n'est nulle part question du bain plein de deuxième espèce, défini par la Cour d'Angers.

Du moment que le principe du bain plein de deuxième espèce ne se trouve pas dans les brevets Grawitz, et qu'il était connu bien avant 1874, les teinturiers qui, pour la teinture en noir d'aniline, se servent du bain plein, ne sauraient être contrefacteurs de ces brevets, *même s'ils étaient valables.*

Nous avons démontré, d'ailleurs, que ces brevets sont entièrement entachés de nullité, vu qu'ils ne contiennent absolument rien de nouveau.

A l'appui de notre opinion, nous donnons des extraits de lettres qu'un certain nombre de chimistes ont adressées à l'un de nous, à propos de l'« Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline ».

---

(4)

Monsieur E. Noelting, directeur de l'Ecole de chimie, à Mulhouse.

Suivant votre demande, j'ai examiné les documents contenus dans votre *Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline*, et viens au sujet des brevets Grawitz vous donner mon humble avis.

Il me semble que le nœud de la question est de déterminer si le brevet n° 105130, le premier en date de M. Grawitz, est valable ou non.

En examinant la description du brevet principal n° 105130 du 30 septembre 1874, il est facile de se convaincre que cette description n'est que la reproduction des travaux et brevets antérieurs, avec cette différence que la rédaction de M. Grawitz manque de précision; elle est diffuse et inexplicable comme résultats pratiques.

Le certificat d'addition du 3 octobre 1874 au brevet principal n° 105130, revendique la propriété du noir d'aniline lui-même. Cette prétention est absolument absurde, tous les noirs possibles de l'aniline ayant déjà été décrits à cette époque, et leur application industrielle faite sur une large échelle.

Mais les quatre derniers paragraphes du certificat d'addition du 3 octobre 1874 font exception à la rédaction générale du brevet; ils contiennent des procédés et bien définis et exécutables.

Ces procédés sont-ils nouveaux, ou, s'ils ne sont pas nouveaux, donnent-ils un résultat nouveau lui-même ?

Nous sommes ici dans le point délicat, le véritable pivot de la discussion.

D'après la loi chacun peut se faire breveter :

1° Pour une substance *nouvelle* et les procédés qui lui donnent naissance ;

2° Pour des procédés nouveaux ;

3° Pour des procédés connus donnant des résultats nouveaux.

Il est bien entendu que M. Grawitz ne peut revendiquer comme sa propriété ni le noir d'aniline, ni les procédés qui lui donnent naissance, la substance étant du domaine public et ses procédés à lui n'étant que la reproduction de ceux déjà connus, lesquels portent, comme tous les brevets Grawitz, invariablement sur l'oxydation de l'aniline ou de ses sels, par des sels de fer au maximum ou au minimum avec oxydation subséquente des ferrocyanures de potassium, chromates, chlorates, avec ou sans cuivre, vanadium, etc., en opérant depuis la température ordinaire jusqu'à celle de 100°.

Reste la dernière question : les procédés contenus dans l'addition du 3 octobre 1874, étant connus, les résultats sont-ils nouveaux ?

Cette addition comme tout le reste du brevet, n'est que la reproduction des réactions éparses indiquées dans les travaux et les brevets antérieurs.

Quel est le résultat définitif de cette réunion de moyens déjà connus ?

C'est le noir d'aniline déjà indiqué, fabriqué et appliqué industriellement.

Donc les moyens connus employés par M. Grawitz, n'ont pas donné un résultat nouveau.

Quant aux autres brevets de Grawitz, ils n'apprennent rien de spécial ; ce sont les mêmes réactions torturées, retournées, la plupart du temps sous des formes peu compréhensibles et surtout malheureuses au point de vue scientifique.

A l'époque où M. Grawitz a pris son premier brevet, sauf quelques maisons possédant déjà des tours de main spéciaux, résultant de la meilleure manière d'appliquer les procédés connus, il eût été possible peut-être à M. Grawitz, d'enseigner à beaucoup de praticiens à teindre avec plus de perfection qu'ils ne l'avaient fait jusque-là.

Cela ne constituerait à mon avis qu'un simple tour de main, une recette qu'on vend en secret, parce qu'elle se compose de moyens connus, donnant un résultat connu (par conséquent non brevetable), mais peut-être *plus serré*, soit au point de vue du *prix de revient*, soit à *celui de la régularité*.

Cette délimitation entre la recette, le tour de main et le procédé brevetable est souvent bien délicate à établir ; elle est de la plus haute importance pour l'industrie française.

Cependant je ne puis admettre que dans le cas présent, un simple tour de main. s'il existe, infirme les droits si bien établis du domaine public.

Agréez, mon cher directeur, mes cordiales salutations.

P. MONNET, fabricant de produits chimiques et de matières colorantes.

Saint-Fons, le 20 juillet 1889.

Extraits de lettres adressées à M. Noelting, au sujet de l'Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline.

1) « Je n'avais jamais douté que les prétentions véritablement monstrueuses de « M. Grawitz, manquassent de fondement à tous les égards ; mais votre travail m'a « surtout convaincu pleinement qu'il n'a même pas pour lui l'apparence d'un droit. « Rarement sans doute il n'a été fait une tentative plus impudente de revendiquer « pour soi les découvertes des autres. »

G. LUNGE, professeur de chimie technologique au Polytechnicum de Zurich.

2) « Je suis entièrement d'accord avec tout ce que vous dites concernant M. Grawitz « et son noir, et je dois vous féliciter au sujet de la manière profonde et effective, dont « vous avez exposé les absurdités de ses réclamations...... J'aurais été heureux de « montrer, moi aussi, publiquement la fausseté des réclamations de M. Grawitz ; mais « votre livre fait que ceci n'est plus nécessaire. J'espère que ce que vous avez écrit « aura l'effet qu'il devrait avoir, de réduire au silence les réclamations de ce pseudo- « génie. »

F.-F. HUMMEL, professeur de chimie tinctoriale au Yorkshire College, Leeds (Angleterre).

3) « Je considère les prétentions de M. Grawitz comme absolument injustifiées, et je « m'étonne qu'il y ait pu se trouver des savants de mérite pour les soutenir. »

R. NIETZKI, professeur de chimie à l'Université de Bâle.

4) « ..... Quant aux conclusions, j'adhère d'un bout à l'autre à celles que vous avez « exprimées; je ne saurais rien y ajouter, rien en retrancher. Vouloir soutenir les « prétentions de M. Grawitz, serait la condamnation de tout brevet, car c'est en vain « que l'on cherche dans ces soi-disant inventions quelque chose de nouveau ou « d'original. »

H. BRUNNER, professeur à l'Académie de Lausanne.

5) « ..... Après avoir pris connaissance des brevets de M. Grawitz, je dois émettre « également l'opinion que les méthodes y décrites pour l'obtention du noir d'aniline ne « sont pas nouvelles. Elles ne peuvent être considérées que comme des modifications « insignifiantes de méthodes déjà connues. »

O. DOEBNER, professeur à l'Université de Halle.

6) « ..... Mon opinion sur les brevets Grawitz, que vous avez si bien mis dans le « vrai jour, est la même que la vôtre, et celle de tous les chimistes qui ont étudié la « question à fond ; les brevets Grawitz ne sont pas justifiés, vu qu'ils n'apportent rien « de nouveau. Ils n'ont sans doute pu se soutenir que par la phraséologie dont leur « auteur a su les revêtir ; mais en y regardant de près, on voit que sous les mots il n'y « a point de faits. »

K. HEUMANN, professeur au Polytechnicum de Zurich.

7) « ..... Moi aussi je suis de l'avis que les procédés de M. Grawitz ne se basent que « sur des faits connus et exploités pratiquement depuis longtemps, et que toute origi- « nalité doit leur être contestée. »

H. WOLFF, professeur de chimie tinctoriale au Technicum de Winterthur.

8) « ..... Je partage votre opinion sur les brevets Grawitz. »

F. TIRMANN, professeur à l'Université de Berlin.

9) « ..... Je suis entièrement de votre avis. »

ROBERTO SCHIFF, professeur à l'Université de Berlin.

10) « ..... En ce qui concerne le mémoire en question, je puis vous dire que je suis « complètement d'accord avec les conclusions que vous tirez. »

W. SUIDA, professeur à Vienne (Autriche).

11) M. de Cochenhausen, professeur de chimie tinctoriale à l'École professionnelle de Chemnitz, a publié dans la *Leipziger Monatschrift für Textil industrie*, un article sur l'Histoire du noir d'aniline dont nous donnons plus loin la traduction.

Parmi les chimistes et industriels, qui après examen sérieux, ont déclaré être convaincus de la nullité des brevets de M. Grawitz, nous citerons encore MM. le docteur Léo Gans, chef de la fabrique de matières colorantes Cassella et Cᵉ, à Francfort; Kallab, coloriste, de la maison K. Oehler, à Offenbach; docteur Auerbach, directeur de la fabrique de produits chimiques de Ludwigshafen; Weinmann, chimiste à Bâle, ancien préparateur au Polytechnicum de Zurich; docteur Weinberg, chimiste à Francfort; *trente-quatre* chimistes et industriels de la Haute-Alsace, dont les noms se trouvent au bas de la délibération du Comité de chimie de Mulhouse.

Nous ferons remarquer que tous les savants et industriels dont nous rapportons le témoignage sont personnellement désintéressés dans la question, vu que les brevets Grawitz n'existent ni en Allemagne, ni en Suisse, ni en Autriche, ni en Italie.

Citons encore MM. Besselièvre, ancien président de la Société industrielle de Rouen ; de nombreux membres du Comité de chimie de la Société industrielle de Rouen (voir leur lettre plus haut) ; MM. de Coninck, coloriste, à Barcelone ; Dietz, chimiste industriel, à Paris ; George, industriel à Paris ; Charles Dreyfus, directeur de la *Clayton aniline Ce*, Manchester ; Léon Lefèvre, auteur d'un traité de teinture ; Cordillot, ancien coloriste ; docteur Koch, directeur de la *Compagnie parisienne des matières colorantes ;* Pabst, chimiste principal au laboratoire municipal de Paris ; enfin *the last but not the least,* deux savants aussi versés dans la théorie que dans la pratique de la teinture, MM. Charles Lauth et Rosenstiehl.

Nous avons cité déjà antérieurement les opinions de MM. A.-W. Hofmann, Graebe et Witt, Charles Girard, Magnier de la Source et Ogier, de M. Henri Schmid, des premiers experts de Lille, MM. Violette, Corenwinder et Lacombe.

Deux des nouveaux experts de Lille, MM. Decaux et Lhôte, concluent également à la nullité complète des brevets Grawitz.

Le magistral mémoire de réfutation présenté à la Cour de Douai, en 1884, par MM. Wibaux-Florin et Gaydet a pour auteur M. Jules Persoz, directeur de la condition des laines et soies de Paris.

Se sont encore prononcés depuis longtemps contre les brevets Grawitz, MM. Witz, Lamy, Rhem, Max Singer, Renard, Jeanmaire, Glanzmann, en un mot tous les hommes qui se sont occupés PRATIQUEMENT de la question du noir d'aniline.

Quant aux partisans de la validité des brevets Grawitz, ils sont peu nombreux. Parmi les praticiens, imprimeurs, teinturiers, nous n'en connaissons point. En revanche, nous y trouvons plusieurs noms justement respectés dans la science. M. Schueltzenberger (avec bien des restrictions cependant), MM. de Luynes, Friedel Jungfleisch, M. Riche, enfin MM. Armand Gautier et Bardy. Quel que soit le mérite de ces coryphées de la science pure, nous ne croyons cependant pas que leur opinion puisse prévaloir contre celle du nombre considérable de savants et de praticiens, qui par la nature de leurs travaux sont plus en rapport avec l'industrie, et par là même plus aptes à émettre un avis motivé sur des questions industrielles.

---

(5)

LETTRE DE LA SOCIÉTÉ DE MULHOUSE.

A MONSIEUR NOELTING,

Vous avez exprimé le désir d'avoir, sur la question des brevets auxquels le noir d'aniline a donné lieu, l'avis d'un certain nombre de chimistes attachés aux industries de notre région.

Ayant, sur cette matière, des idées communes que nous partageons certainement, avec tous ceux que leurs occupations journalières mettent aux prises avec des fabrications, nous avons jugé préférable de vous donner un avis collectif. Cette manière de faire devait nous permettre de nous placer à un point de vue plus général, en éliminant toutes les considérations d'ordre secondaire, et de chercher à dégager les principes mêmes qui nous guident dans l'appréciation de la légitimité des brevets dont il est question.

L'adaptation d'un brevet aux nécessités et aux exigences de la pratique industrielle, peut, souvent, être obtenue d'une foule de manières, dont quelques-unes sont assez différentes pour donner lieu à des procédés de fabrication de valeur très inégale, sans qu'aucun d'eux ait assez d'originalité pour justifier même la prise d'un brevet de perfectionnement.

De tels procédés pourront néanmoins, dans certains cas, acquérir une valeur vénale aux yeux de quelques industriels pressés d'être en possession d'une méthode toute faite qui les dispensera des études, quelquefois longues, d'une mise en pratique.

La teinture du noir en *bain plein* rentre, selon nous, dans cette catégorie de procédés. Elle ne constitue qu'une manière de faire, qu'un *tour de main*, selon l'expression du métier.

Eh bien ! nous déclarons formellement que le jour où le *tour de main* pourra devenir l'objet d'un brevet, l'industrie en sera si profondément atteinte, qu'elle en sera compromise. En ce qui concerne la teinture et l'impression, la possibilité de breveter toutes les recettes et toutes les manières de les employer, aboutirait à bref délai à la fermeture de tous les établissements.

Quant à la question d'apprécier la valeur des brevets pris depuis 15 ans en vue de la production du noir d'aniline, le remarquable et lucide mémoire que vous venez de mettre au jour y répond d'une façon péremptoire.

En 1874, tous les éléments qu'on fait concourir à la formation du noir d'aniline étaient connus.

Le noir inverdissable avait été obtenu :

Par Runge, en 1834, car le procédé employé par ce chimiste, dans son expérience primordiale, donne un produit inverdissable ;

Par Charles Lauth dès 1868, d'une façon industrielle;

Par Glanzmann, en 1874.

D'autre part, les procédés aux ferri ou ferrocyanures ont permis à certains d'entre nous de fabriquer industriellement, dès 1870, par vaporisage des noirs résistant assez aux acides pour répondre à toutes les exigences de la clientèle.

En 1874, MM. Schlumberger fils et Ce commencèrent à produire, sur moleskine, un noir d'aniline totalement inverdissable, qui ne tarda pas à acquérir une grande renommée.

Enfin, dès l'année 1875, MM. Koechlin frères produisirent un noir inverdissable au moyen du procédé décrit dans le pli cacheté déposé par eux, en 1876, à la Société industrielle de Mulhouse.

L'application de la chaleur, la durée de la teinture, la concentration des bains, le dosage des éléments qui les constitue, ne sauraient faire l'objet d'un brevet.

Ces questions sont, exclusivement, du domaine du praticien et rentrent dans le réglage ordinaire de la fabrication.

Il n'est pas un procédé de teinture, en quelque colorant que ce soit, qui n'ait passé, successivement, par la série de toutes ces épreuves, à moins qu'il n'ait été mal étudié.

Nous jugeons, en conséquence, que les faits sur lesquels s'appuient tous les procédés de noir d'aniline appliqués jusqu'à ce jour, sont connus depuis une quinzaine d'années au moins, et que les brevets pris depuis cette époque pour la production du noir d'aniline, ne roulant que sur des méthodes d'emploi, n'ont pas de raison d'être et devraient être annulés.

Tel est l'avis des soussignés, réunis à Mulhouse, le 29 mai 1889.

ALBERT SCHEURER, de la maison Scheurer, Rott et Ce, à Thann.
CAMILLE KŒCHLIN, de la maison Frères Kœchlin.
FÉLIX BINDER, de la maison Frères Kœchlin.
EHRMANN.
GUSTAVE SCHÆFFER, de la maison Schæffer et Ce.
ROBERT BOURCART.
ALBERT FREY, de la maison Schlumberger fils et Ce.
EUG. DOLLFUS, autrefois attaché à la maison Dollfus-Mieg et fils.
J.-L. FIECHTER, maison S. Wallach et Ce.
EUGÈNE WILD, professeur à l'Ecole de chimie de Mulhouse.
TH. STRICKER, de la maison Schæffer et Ce, Pfastatt.
ED.-ALBERT SCHLUMBERGER, maison Schlumberger fils et Ce.
H. RISLER, maison Schæffer et Ce.
WEISS-FRIESS.
ROBERT WEISS.
J. HEILMANN, maison J. Heilmann et Ce.
F. RETTIG, maison J. Heilmann et Ce.
J. PLATEN, de la maison Heilmann et Ce.
C. SCHOEN, maison S. Wallach et Ce.
G. WYSS, fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse.
AD. BAUMGARTNER, maison Kœchlin et Ce.
G.-A. SCHOEN, fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse.

S. Forel, fabriques de produits chimiques.
Gustave Engel, maison Dollfus-Mieg et Cᵉ.
J. Heinrich, de la maison Dollfus-Mieg et Cᵉ.
Auguste Thierry-Mieg (Thierry-Mieg et Cᵉ).
O. Breuer, maison Thierry-Mieg et Cᵉ.
Jaquet, de la maison Frères Kœchlin.
Félix Weber, de la fabrique d'impression de Neunkirchen (Autriche).
Horace Koechlin, de la maison Kœchlin-Baumgartner et Cᵉ.
L. Durand, Huguenin et Cᵉ, à Saint-Fons, près Lyon.
Léon Stamm, de la maison Gros-Romann, à Wosserling.
Maurice Prud'homme, de la maison Serra et Bertrand (Barcelone).
R. Lussy, de la maison Kœchlin, Baumgartner et Cᵉ, à Lœrrach.
G. Galland, même maison.

---

(6)

Société industrielle de Rouen.

Rouen, le 19 juin 1889.

Monsieur et cher Collègue,

L'ouvrage sur l'histoire du noir d'aniline et votre critique des brevets Grawitz, que vous avez bien voulu adresser à la Société industrielle de Rouen, ont été renvoyés par le bureau au Comité de chimie.

A la suite de la séance du 14 juin, MM. Benner, Wallon, Kopp, Monet, Blondel, Rhem, Glanzmann, Holzach, Bruère, Capelle, Osterberger, Milani et Charles Reber, membres du Comité de chimie, qui assistaient à cette réunion, m'ont chargé de vous adresser avec leurs remerciements leurs bien sincères félicitations pour la manière savante et bien raisonnée dont ce travail est présenté.

Je me joins à eux à cet égard, et vous prie, Monsieur et cher Collègue, d'agréer l'assurance de mes meilleurs sentiments.

P. Reber, président du Comité de chimie.

A Monsieur E. Noelting, à Mulhouse.

---

(7)

Avis de M. C. Haeussermann, directeur de la fabrique d'aniline de Griessheim, ancien professeur à l'Ecole polytechnique de Stuttgardt.

En présence des publications relatives aux brevets Grawitz, il est loisible de donner un avis au sujet de leur valeur sans répéter les indications bibliographiques, d'autant plus qu'elles sont connues de tous les hommes du métier et facilement accessibles. Pour se faire une opinion définitive sur la nature de ces brevets, il n'est pas non plus nécessaire de compléter les documents recueillis par d'autres que vous. Nous ferons seulement remarquer que les hypothèses théoriques erronées qui peuvent être contenues dans un brevet n'impliquent pas la nullité, ni même l'absence de valeur pratique d'un brevet.

Ne connaissant pas les détails de la loi des brevets en France, nous nous bornerons à examiner le contenu des brevets Grawitz au point de vue seulement de la nouveauté, au moment où ils ont été demandés, et sans nous inquiéter de leurs autres conditions de validité.

Après avoir étudié avec soin la bibliographie relative au noir d'aniline, je suis arrivé à la conviction que dans aucun des brevets pris au nom de Grawitz, il n'y a une véritable idée d'invention, et que toutes les observations qui s'y trouvent, en tant qu'elles sont exactes, ne pouvaient en général être considérées comme nouvelles au moment de la prise desdits brevets.

Il est établi qu'on pouvait, déjà avant Grawitz, former à volonté en substance ou sur la fibre le noir d'aniline inverdissable, et que ce corps soi disant découvert par Grawitz, était déjà connu avec toutes ses propriétés essentielles, bien avant.

En même temps il est établi que les procédés d'obtention du noir d'aniline étaient suffisamment décrits publiquement pour permettre à tout homme du métier d'obtenir des résultats déjà à une période bien plus ancienne, en utilisant les indications contenues dans la littérature.

D'un autre côté, on ne peut nier que les brevets Grawitz n'aient eu une grande influence sur le développement spécialement de la teinture en noir d'aniline, mais ce serait une erreur de conclure de là à la nouveauté des procédés décrits dans ces brevets, et de leur attribuer le caractère et l'importance d'une invention.

La cause du développement de l'application du noir d'aniline dans l'industrie doit être cherchée (indépendamment d'autres causes tout aussi importantes) dans le fait que les procédés réunis et décrits dans ses brevets mettaient à la disposition des teinturiers moins habiles et moins habitués à se servir des ressources littéraires, la manière de faire aisément un bon noir d'aniline. Cette capacité (de faire du noir d'aniline en teinture) une partie, bien que peut-être une faible partie, des teinturiers la possédait déjà avant les brevets Grawitz, et on peut affirmer hardiment que tout chacun pouvait l'acquérir par l'emploi judicieux des ressources littéraires et de la pratique du métier, pourvu qu'il eût l'habileté professionnelle, mais sans avoir aucunement besoin d'une idée inventive.

Comme par les brevets Grawitz il n'a été introduit ni un produit à propriétés non encore connues, ni qu'il n'a été donné une voie nouvelle pour en obtenir ou même pour obtenir des produits déjà connus, il s'ensuit que ces brevets ne rentrent pas dans la catégorie des inventions et le caractère de la nouveauté leur manque décidément.

Signé : C. HAEUSSERMANN.

Griessheim, près Francfort-sur-Mein, 5 juin 1889.

---

(8)

EXTRAITS DE JOURNAUX TECHNIQUES ÉTRANGERS.

Extrait de la Chemiker Zeitung n° 59 du 24 juillet 1889.

« La présente monographie, qui traite d'une manière approfondie et méritoire « l'histoire du noir d'aniline, sera accueillie par tout le monde des teinturiers et des « imprimeurs avec plaisir. Indépendamment du but principal et de la tendance de « l'ouvrage, qui est de mettre en lumière les mérites des véritables pionniers de « l'industrie du noir d'aniline, et de délivrer la teinture française de Grawitz, qui lui « rend la vie dure depuis une douzaine d'années, il présente pour les personnes étran- « gères à ces procès de brevets, un grand intérêt, en ce qu'il réunit pour la première « fois sous une forme concise, claire et cependant complète toutes les données scienti- « fiques et industrielles relatives au noir d'aniline. Et si un auteur était à la hauteur « de cette tâche, c'est bien Emilio Noelting..... »

Suit ensuite une analyse de la brochure.

« Dans le chapitre final, p. 163, Noelting expose ses vues personnelles sur les « brevets Grawitz. »

« Dans ces lignes l'auteur anéantit les prétentions monstrueuses de Grawitz avec une « sévérité impitoyable, une compétence entière et une adresse extraordinaire. Peut-être « jamais n'a-t-on porté le scalpel de la critique sur un brevet pourri, et détestable, « avec autant de verve, de sarcasme et une logique aussi entraînante. »

« M. Grawitz a dans le cours des années intenté de nombreux procès de contrefaçon « aux teinturiers français et pourtant il a été vainqueur.

« Rappelons seulement le trop fameux procès contre Wibaux-Florin et Gaydet père « et fils, commencé en 1877, qui a été discuté d'une manière approfondie dans la « *Chemiker Zeitung* en 1886 (pages 819, 905, 1125, 1239, 1371), et qui a eu un grand « retentissement dans tout le monde de la chimie. »

« Malgré les syndicats et les congrès, organisés depuis ce moment par les teinturiers « de France lésés dans leurs intérêts, pour avoir raison de cet homme dangereux et « insatiable, Grawitz est encore pour ce pays ce qu'il a commencé à être il y a quinze « ans, « la bête noire des teinturiers en noir d'aniline ».

« ... Il serait possible qu'en France les agissements de Grawitz eussent pris fin si des « considérations particulières n'avaient empêché les autorités et les cercles compétents « de contredire et de réfuter le triumvirat de savants, autrement si méritoires, qui dans « le procès Wibaux-Florin ont prononcé cet arrêt funeste en faveur du breveté. Il nous « reste incompréhensible comment ces hommes, qui ne sont pourtant pas les premiers « venus, mais des savants de renommée et membres de l'Institut, ont pu prendre le « parti de ce pseudo-chimiste, et l'aider à léser dans ses intérêts et son honneur, « toute une classe de la nation, prospère et industrieuse.

« Nous terminons en exprimant l'espoir qu'à l'aide de la brillante dissertation de « Noelting, les teinturiers français réussiront à forcer la conviction des tribunaux, et « que la vérité et le travail honnête finiront par l'emporter sur la fantasmagorie chi- « mique et l'accaparement impudent. »

Signé : H. SCHMID.

Extrait de la Leipziger Monatschrift für Textil Industrie, nº 6, 1889, *page* 283.

« Tandis qu'en Allemagne et dans beaucoup d'autres pays, le noir d'aniline peut être « fabriqué par tout le monde, la préparation de ce corps en nature ainsi qu'en teinture « et en impression est monopolisée en France par les brevets de M. Samuel Grawitz. « Les nombreux procès qui ont eu lieu entre le propriétaire des brevets et les teinturiers « français ont fourni l'occasion au directeur de l'Ecole de chimie de Mulhouse, « M. E. Noelting, dont la compétence en cette matière est reconnue par tout le monde, « à montrer sous leur véritable jour les mérites de M. Grawitz. L'auteur, par l'indication « exacte de toutes les publications qui ont paru sur la formation, la composition et la « préparation du noir d'aniline en poudre et sur la fibre, et par l'énumération de tous « les brevets, établit d'abord l'état où en était l'industrie au 30 septembre 1874, époque « à laquelle M. Grawitz apparaît à l'horizon, et soumet ensuite les brevets Grawitz à « une discussion dont les conclusions sont les suivantes... »

Ici l'auteur donne la traduction des conclusions qui terminent la brochure de M. Noelting.

« Lorsque M. Grawitz voulut répéter la partie et demander en Allemagne un brevet « pour « ses » noirs, sa demande fut repoussée par le Patentamt allemand, dont « M. A.-W. Hofmann faisait alors partie, parce que « ses » procédés ne présentaient « rien de nouveau pour l'Allemagne après les publications contenues dans les quinze « premières années de *Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie*, en particu- « lier, 1865, page 619; 1871, page 775 et 1872, page 711, ainsi que dans *Schuetzen- « berger-Schrœder*, matières colorantes, Berlin, 1872. M. le professeur Hofmann, « d'après l'avis duquel le brevet fut refusé à l'époque, a par là encore une fois bien « mérité de l'industrie tinctoriale à laquelle il avait déjà rendu tant de services; car il « a empêché que les fruits des travaux nombreux que d'autres inventeurs avaient géné- « reusement livrés à la science et à l'industrie ne devinssent la proie de l'arrogance et « de l'avidité de M. Grawitz.

« L'auteur de cet article, qui avait résumé, avant la publication de Noelting, les tra- « vaux les plus importants relatifs au noir d'aniline dans les numéros 4 et 5 de ce « journal, saisit l'occasion de déclarer son adhésion pleine et entière aux opinions de « M. Noelting. La brochure de Noelting, écrite en langue française et en vue de l'indus- « trie française, n'a pas besoin de recommandation; le nom de l'auteur est une garantie « suffisante que le lecteur y trouvera une discussion sérieuse, approfondie et compétente « de la matière. »

Professeur docteur de COCHENHAUSEN, Chemnitz.

Extrait de la Deutsche Färberzeitung, 1889, nº 22, *page* 252.

« Dans le livre en question écrit en langue française, l'auteur, justement renommé « par ses travaux scientifiques, donne un résumé de l'histoire du noir d'aniline au « point de vue scientifique et industriel. La manière dont la question a été traitée « témoigne de la compétence bien connue du savant allemand, bien qu'il s'exprime en « langue française. » (Ici le journal fait erreur : M. Noelting, actuellement directeur de l'École de chimie de Mulhouse, est non pas Allemand, mais Américain.) « L'auteur « déroule à nos yeux le tableau intéressant de la genèse du noir d'aniline au point de « vue théorique et pratique, à l'aide de documents, de brevets, de rapports d'ex- « perts, etc. Le point capital de la brochure réside dans la reproduction et la critique « des brevets et certificats d'addition par lesquels le chimiste parisien Grawitz a mono- « polisé pour lui en France la fabrication du noir d'aniline. Le chimiste en question « possède en effet en France des brevets pour des inventions, dont il est démontré avec « certitude, que la priorité appartient à d'autres. La brochure culmine dans la démons- « tration scientifique et juridique de la nullité des brevets Grawitz, et elle est une cri- « tique — évidemment involontaire de la part de l'auteur — de la manière dont la « justice est rendue en France ».

Extrait de Oesterreich's Wollen und Leinen Industrie, 1889, *nº* 15, *page* 732.

« *Une vieille connaissance.* Celui qui lit avec attention les petits journaux de teinture « a certainement gardé dans ses oreilles le nom du Polonais Grawitz qui revient à « chaque instant en compagnie d'un nouveau brevet sur le noir d'aniline. » (Le journal fait ici une erreur, M. Grawitz est Français et non Polonais.)

« L'auteur de ces lignes avoue que depuis assez longtemps il a évité intentionnelle- « ment ce nom dans les journaux, et qu'il a perdu des yeux le cas Grawitz. Les inven- « tions continuelles de M. Grawitz provoquent chez le lecteur un ennui immense; sa « science à moitié digérée, son rabâchement continuel de procédés inexécutables « causent la fatigue, ses perfectionnements à rebours de recettes connues, ses descrip- « tions de brevets qui disent tout et rien avec leur même refrain monotone, occa- « sionnent de la mauvaise humeur. Un rédacteur qui tient à sa santé évite ces choses « avec soin. Ce n'est que *l'Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline* de « M. Noelting qui a rappelé à notre souvenir M. Grawitz, le génie peu connu, mais trop « bien connu à certains égards. La brochure de Noelting poursuit le développement du « noir d'aniline depuis son origine jusqu'à ce jour, puis tout à coup il retourne l'en- « semble des documents réunis contre Grawitz et ses brevets qu'il soumet à une cri- « tique écrasante. C'est une besogne peu agréable, mais méritoire. Noelting démontre, « avec l'appui de documents, que ce braconnier de brevets a toujours chassé sur les « terres d'autrui. . . . .

« Alors l'impatience et la mauvaise humeur se changent chez l'auteur de ces lignes, « et sans doute aussi chez ses lecteurs, en indignation et dégoût véritable. On ne peut, « en effet, plus admettre comme circonstance atténuante pour la manie de Grawitz de « prendre des brevets son ignorance enfantine, et, pour l'arrogance de sa conduite dans « les procès français et belges, sa bonne foi et sa conviction de la justice de sa cause. »

Nous avons donné dans ce qui précède l'opinion du nombre considérable de chimistes et de praticiens qui condamnent les prétentions de M. Grawitz. Nous ajouterons que les colonnes du *Moniteur scientifique* sont ouvertes à M. Grawitz et à ses partisans pour apporter, s'ils le peuvent, des arguments en faveur de leur cause.

— Nous avons même adouci et supprimé quelques expressions trop cruelles, fort inutiles d'ailleurs. La science n'est pas boulangiste. Dr Q.

FALSIFICATIONS DES HUILES VÉGÉTALES DU COMMERCE

EXAMEN CRITIQUE DES MÉTHODES D'ANALYSE
ANALYSE QUALITATIVE ET ANALYSE QUANTITATIVE (*Suite et fin*) (1).

Par PAUL J.-S. GIRARD.

Troisième partie et dernière.

MONOGRAPHIE DES HUILES

ÉNUMÉRATION SUCCINCTE DES PROCÉDÉS D'EXTRACTION ET DE PRÉPARATION INDUSTRIELLE DES HUILES VÉGÉTALES.

EXTRACTION.

Les procédés d'extraction se réduisent à quatre principaux :

Le premier, par expression à froid, se pratique dans le Nord sur une grande échelle pour les graines oléagineuses, et dans le Midi pour les produits similaires : olives, etc. Ce procédé donne l'huile dite vierge ou de première pression; on la nomme encore huile de froissage ou de fleur. Ces huiles sont clarifiées par filtration sur des doubles tissus en laine.

Le second procédé diffère du précédent par action de la chaleur; on chauffe la masse, soit avant la première pression, soit avant la seconde; on obtient des huiles dites de rebat ou de refait, qui possèdent une saveur plus prononcée, âcre, et rancissent plus promptement.

Le troisième procédé repose sur la solubilité des huiles dans l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone. On n'emploie aujourd'hui, dans l'industrie, que le sulfure de carbone, qu'on purifie facilement au moyen de plusieurs procédés, entre autres le suivant, dû à M. Delcominète, notre estimé professeur de pharmacie galénique.

Dans une cornue ou appareil distillatoire, on place :

10 grammes de bichlorure de mercure;
1000 grammes d'huile d'olive ou d'amande douce;
10 kilogrammes de sulfure de carbone.

On distille au bain-marie; il passe un sulfure de carbone possédant une odeur éthérée et volatil sans résidu.

L'industrie applique souvent ce procédé d'extraction à l'épuisement des tourteaux.

Le quatrième procédé, dit de fermentation, plus particulier à l'huile d'olive, sera décrit au paragraphe des falsifications de cette sorte.

PURIFICATION DES HUILES.

La purification des huiles comprend leur épuration, leur désinfection et leur décoloration ou blanchiment. J'ajouterai un procédé pour derancir une huile rance.

Épuration. — M. Loutsoudie épure les huiles par le sulfure de carbone. M. Rudolf

(1) Voir *Moniteur scientifique*, première partie, août 1889, p. 937; deuxième partie, septembre, p. 8888.

Wagner traite les huiles brutes de colza et de navette par 1.50 pour 100 de chlorure de zinc, fait passer un courant de vapeur d'eau et agite avec de l'eau avant la filtration. Thénard traite les huiles par 1, 2, 3 pour 100 d'acide sulfurique à 60° Baumé, les lave à l'eau et les filtre sur de la sciure de bois; un perfectionnement consiste à les faire digérer, avant la filtration, avec de la craie pulvérisée et délayée en bouillie épaisse.

Dans les provinces rhénanes, l'huile est battue avec de l'acide sulfurique, saturée à la chaux, décantée et filtrée sur charbon. On met aussi l'huile en contact avec du tourteau pulvérisé et sec dans des tonneaux; on agite tous les jours pendant cinq à six jours; 50 kilogrammes de tourteaux clarifient en tout 200 hectolitres d'huile.

Nombre d'autres procédés sont aussi employés; je ne cite que les plus importants.

Désinfection. — On enlève aux huiles leur odeur, en ajoutant 3 pour 100 de fécule, chauffant à l'ébullition pendant plusieurs heures jusqu'à dégagement complet d'odeurs infectes (Puscher de Nuremberg); en faisant passer dans l'huile un courant de vapeur d'eau surchauffée (Würtz et Vild).

A Rouen, on emploie la vapeur d'eau et l'acide sulfurique avec filtration sur noir animal.

MM. Girardin et Preisser recommandent l'emploi du chlorure de chaux, la filtration au charbon et l'exposition au soleil.

Décoloration. — M. Brunner propose de faire une émulsion de l'huile avec une solution concentrée de gomme et d'incorporer du charbon animal jusqu'à consistance pâteuse, dessécher à l'étuve à 100°, réduire en poudre et épuiser par l'éther de pétrole ou le sulfure de carbone, qu'on distille ensuite. Ce procédé m'a réussi pour décolorer l'huile de coton. A la Grande-Villette, on filtre les huiles sur un charbon de schiste. L'action des rayons solaires est utilisée pour décolorer les huiles de lin préalablement filtrées sur noir animal.

L'action du chlore naissant ou gazeux, de quelque façon qu'on le produise, et l'action d'une solution aqueuse de permanganate de potasse, sont aussi utilisées pour le blanchiment des huiles.

DÉRANCISSEMENT DES HUILES.

Débarrasser une huile rance de ses produits de décomposition, de façon à lui rendre ses propriétés organoleptiques, physiques et chimiques premières : voilà le problème tel qu'il faut le poser et le résoudre. Dans l'industrie, une huile rance est lavée avec de l'eau bouillante, puis avec une solution légèrement alcaline, et ensuite avec de l'eau. On obtient une huile possédant encore l'odeur particulière des huiles rances; on utilise cette huile pour la fabrication des savons. On a proposé l'addition d'éther nitrique qui marque, en effet, l'odeur de l'huile, mais ne lui enlève rien de ses produits de décomposition.

Ayant à dérancir une huile, voici le procédé que j'ai employé, lequel donne de bons résultats, mais n'est pas d'une application industrielle et commerciale bien pratique :

L'huile est battue à deux reprises avec de l'eau bouillante qui enlève la glycérine, puis, après repos, dans un ballon de 4 litres de capacité chauffé au bain-marie, on place 2 litres d'huile et 1 litre d'alcool à 90°. On agite et l'on chauffe à la température de l'ébullition de l'alcool. Lorsque l'ébullition de l'alcool a duré deux à trois minutes, on retire le ballon et l'on agite aussi vivement que possible, de façon à épuiser l'huile dont les acides gras libres sont solubles dans l'alcool bouillant. On verse le tout dans un entonnoir à robinet, dont les parois sont garnies d'un serpentin ou réservoir dans lequel circule un courant d'eau à 80°. On opère, par ce moyen, la séparation de l'huile et de l'alcool. L'huile subit un second, puis un troisième traitement. On réunit l'alcool et on le distille pour séparer les acides gras.

L'huile est portée à l'étuve, où elle séjourne pendant quelques jours, à la température de 60 à 80°; au bout de ce temps, elle a perdu son odeur rance.

On peut constater, par agitation de quelques grammes avec de l'alcool bouillant, qu'elle ne possède plus de réaction acide.

HUILES NON SICCATIVES.

Huile d'olive.

L'huile d'olive extraite par expression du fruit de l'olivier d'Europe, *Olea Europæa* (famille des Jasminées) est la plus estimée de toutes les huiles comestibles et occupe le premier rang dans l'industrie, dans le commerce et dans l'économie domestique, par sa qualité supérieure et par son abondance, qui cependant ne la met pas à l'abri des fraudes multiples dont elle est l'objet.

Le fruit de l'*Olea Europæa* est une drupe, ovale long de 1 à 3 centimètres au plus, coloré lorsqu'il est mûr en pourpre foncé remarquable par la grande quantité, d'huile grasse que renferme sa partie charnue au sarcocarpe, qui, à maturité, en contient environ 70 pour 100 avec 20 pour 100 d'eau. Avant sa maturité, le fruit est, comme les autres parties de la plante, riche en mannite, qui disparaît à mesure que l'huile se forme. L'olive mûre ne contient plus de mannite, celle-ci s'étant transformée en huile grasse (D. Luca).

Le noyau de l'olive et son amande fournissent également une huile qui, le plus souvent, pour ne pas dire toujours, est mélangée à l'huile du sarcocarpe.

Les variétés d'oliviers sont assez nombreuses; de là une variété assez considérable d'huiles qui ont des caractères assez rapprochés pour qu'à certains points de vue de l'analyse on puisse les considérer comme identiques, tandis que certains procédés nous permettent de les différencier. En général, la meilleure huile est celle qui est produite par des arbres qui ont végété dans des terres calcaires. Au contraire, ce sont les arbres cultivés dans des terres substantielles, grasses et humides, qui donnent les huiles les moins estimées.

Le bassin français de la Méditerranée, les côtes d'Espagne, l'Italie et le Portugal, sont les pays de production désignés. La production moyenne de l'Italie est estimée à plus de 1,500,000 hectolitres, représentant une valeur de 2,800,000 livres sterling.

En France, la production moyenne ne dépasse pas 250,000 hectolitres, représentant 30 millions de francs.

Préparation industrielle.

Suivant le mode d'extraction, le fruit de l'olivier fournit des huiles de qualités diverses.

L'huile de première expression, à froid, est dite *huile vierge;* elle rancit difficilement et est recherchée pour les rouages d'horlogerie.

L'huile de deuxième expression et préparée à chaud est l'*huile comestible.* Les huiles de Nice sont les plus estimées; puis viennent celles d'Aix, de Gênes, de la Toscane et de la province de Barri, près de Naples.

On appelle *huiles lampantes* ou *à brûler* les huiles de qualité secondaire clarifiées par le repos, destinées à l'éclairage, au graissage des machines, à l'industrie des savons de choix. Elles nous viennent d'Espagne et d'Algérie; celles d'Italie sont expédiées en Angleterre, en Allemagne et en Russie.

Les *huiles Sottochiari* ou *sous-claires* constituent la partie inférieure à la couche de dépôt des huiles précédentes. Les meilleures viennent des environs de Naples et servent à la fabrication des savons.

Les *huiles tournantes* sont des huiles lampantes, dites de Calabre ou de Mogador, qui ont la propriété de se dissoudre entièrement dans les lessives alcalines; on les nomme aussi *huiles fermentées.* Ces huiles sont devenues acides par le temps et on les obtient en abandonnant pendant plusieurs années des huiles d'olive de bonne qualité dans d'énormes piles en ciment. Elles servent au lavage des laines, et surtout dans la teinture en *rouge d'Andrinople.* L'importation en France de ces huiles, d'un prix élevé, est peu considérable; quelques huiles d'arachide jouissent aussi de la propriété *tournante.*

On appelle *huiles de fabrique* des huiles d'olive de qualité inférieure employées troubles au sortir du moulin et sans clarification préalable. On les utilise à la fabrication des savons. Cette sorte provient de la Corse, l'Algérie, la Sicile, l'Espagne, le Maroc, Tunis. L'Algérie nous fournit des huiles de fabrique dont nous faisons d'excellentes huiles lampantes; il en est de même de celles d'Espagne, dont l'importation est minime.

Les *huiles de ressence*, ou *huiles lavées*, sont extraites du marc d'olive par le lavage. La pulpe est broyée et l'huile entraînée par un courant d'eau chaude. Les huiles d'*Enfert* ou d'*Infect* sont vertes, pâteuses, avec odeur marquée, servent, comme les huiles de ressence, à la fabrication des savons. Ces huiles, de qualité inférieure, sont aujourd'hui données par l'extraction au sulfure de carbone.

Conservation des huiles d'olive. — Les Grecs battaient l'huile rance avec de la cire blanche fondue dans l'huile et du sel grillé encore chaud; puis ils fermaient les vases avec du plâtre.

Dans les pays oléifères, on emploie de grandes jarres en terre vernissée à l'intérieur et fermées hermétiquement, ou encore des citernes carrées à parois d'ardoises, bien cimentées, et dont on ferme exactement l'ouverture.

La température des celliers où l'on place les jarres ne doit pas être trop élevée. Les fûts ont l'inconvénient de donner à l'huile une odeur et une saveur désagréables; les estagnons ne présentent pas cet inconvénient, mais il faut écarter avec soin les récipients en cuivre ou en zinc, qui sont attaqués par l'huile à froid.

Blanchiment. — Quand on veut blanchir une huile d'olive, on agite pendant quelques minutes :

900 grammes d'huile;
120 grammes d'eau;
1 gr. 20 de permanganate de potasse.

On laisse reposer pendant quelques heures dans un endroit assez chaud et l'on filtre.

Moschini expose l'huile à la lumière du soleil pendant un mois; au bout de ce temps, elle est décolorée. Sa densité n'est pas modifiée; *elle ne se colore plus en vert, mais en jaune*, quand on la traite par l'acide sulfurique à 1.63; il en est de même avec d'autres réactifs de coloration. Elle est cependant encore concrétée par les vapeurs nitreuses, mais cette propriété disparaît si elle est prolongée en vases couverts pendant deux à trois mois. Elle est acide et contracte une odeur et une saveur rances.

Propriétés organoleptiques et physiques.

L'huile d'olive est transparente, très fluide; elle a une saveur douce; elle est tantôt incolore, tantôt jaune pâle, jaune verdâtre, jaune d'or.

Densité = 0.9153 (Massie) à 15° centigrades.

Viscosité = 21.6 à 15° Réaumur.

Solubilité dans l'alcool absolu = 36 grammes pour 1000 d'alcool.

Essai de Maumené, acide sulfurique = 42° centigrades.

Essai au protochlorure de soufre = 52° centigrades.

Point de congélation = + 2 à + 6, avec cristallisation en houppes flottantes ou isolées dans une masse liquide.

Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° = 0.640.

Indice de réfraction à + 21 = 2.4671 (Torchon).

Déviation du plan de polarisation = 0°,6 saccharimétrique.

Chauffée, elle répand une odeur de fraises, entre en ébullition à 328°, et le thermomètre s'élève jusqu'à 394°. Elle conduit 675 fois moins bien l'électricité que les huiles végétales.

Point de fusion des acides gras = 26°,5 à 28°, 5.

Point de solidification des acides gras = 23°,5 à 24°,6.

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet. — Décolore l'huile d'olive et la transforme en une masse solide cassante et sonore.

Réactif Diésel. — Coloration vert ou vert clair, passe au jaune citron et au jaune doré au bout de 12 heures.

Réactif Barbot. — Décoloration et solidification complètes.

Réactif Heydenreich. — Coloration jaune citron, puis verdâtre.

Réactif Penot. — Tache vert pré avec stries brun jaune.

Réactif Behrens. — Coloration jaune clair, puis chamois.

Réactif Calvert. — Acide sulfurique, densité = 1.53. — Coloration vert pâle.

Réactif Hauchecorne. — L'huile reste avec sa couleur primitive ou peu changée.

Réactif Massie. — 1re *opération :* Coloration de l'huile, blanc jaunâtre ou verdâtre, acide non coloré.

Réactif Massie. — 2e *opération :* Coloration vert clair plus ou moins mélangé de jaune paille.

Réactif Audoynaud. — Coloration vert franc.

Réactif Brullé. — Teinte jaune légèrement verdâtre.

Indice d'iode = Hübl, 82.8. — Moore, 88. — Nerckling, 79.7 à 82.5. — Morawski, 86.1. — Girard, 82.50.

Indice de brome = 0.500 à 0.544 (Levallois). — Malgré cet écart de chiffres, dû aux différentes espèces d'huile d'olive expérimentées par M. Levallois à la station agronomique de Nice, cet indice *est précieux*, car toutes les autres huiles ont des indices plus élevés, à l'exception de l'huile d'arachide; mais la solution alcoolique de savon d'huile d'arachide se prend en masse à 15° centigrades, ce qui n'a pas lieu avec le savon d'huile d'olive.

Indice de Kœttstorfer = Valenta, 191.7. — Allen, 191 à 196. — V.-R. Moore, 185.2.

Indice d'acétyle = 4.7.

Falsifications et moyens de les déceler.

On falsifie couramment les huiles d'olive comestibles :

Par l'huile de sésame;
Par l'huile de coton;
Par l'huile d'arachide;
Par l'huile d'œillette;
Par l'huile de moutarde;
Par l'huile de cameline,

mais souvent, à cause du prix presque aussi élevé, par les huiles de noix et de faîne.

Les huiles d'olive de qualité inférieure servant à l'industrie ou à l'éclairage sont falsifiées par les huiles de résine, les huiles lourdes de houille et la colophane, dont la présence est facilement démontrée en suivant la méthode de recherche exposée plus haut (analyse qualitative, tableau synoptique).

Elles sont encore falsifiées par les huiles de lin, de colza et de navette. Les mélanges de glucose et de miel, peu fréquents, sont toujours trouvés au moyen de la solubilité de ces corps dans l'eau.

Huile de sésame. — Le réactif de Behrens donne une coloration vert pré vif qui brunit de plus en plus.

Le réactif de Massie, 1re opération, est très caractéristique pour la coloration de l'acide en rouge safran.

Réactif Baudoin. — Agiter 2 centimètres cubes d'huile à essayer avec 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique de densité = 1.18, dans lequel on a préalablement fait fondre 0.05 à 0.10 de sucre candi; s'il y a de l'huile de sésame, on aura une coloration rouge intense; 2 pour 100 peuvent être décelés.

Pour donner à la réaction de l'acide chlorhydrique sucré toute l'exactitude désirable, réaction contestée souvent quand on est en présence d'huile d'olive ayant dissous une partie de la matière colorante contenue dans la partie aqueuse qui s'écoule, en même temps que l'huile, de la pulpe du fruit, soumise à l'action de la presse, il vaut mieux opérer sur les acides gras libres de l'huile de sésame, desséchés à 110°. Par ce moyen, les causes d'erreurs sont complètement écartées de cette réaction si précieuse.

Huile de coton. — L'oxyde de plomb naissant, procédé Labiche, donnera une coloration rouge orangé vif.

Le procédé E. Milliau donnera une réduction du nitrate d'argent au contact des acides gras de l'huile de coton. Les réactifs Hauchecorne, Brullé, l'acide azotique pur, donneront, dans le cas de la présence de cette fraude, une coloration brune caractéristique.

Huile d'arachide. — Opérer la séparation de l'acide arachidique par le procédé Renard.

Les procédés Barbot, Behrens, l'indice d'iode plus élevé, l'indice de brome, nous permettront de reconnaître sûrement la présence de l'huile d'arachide.

Huile d'œillette. — L'élévation de température produite par l'addition d'acide sulfurique (Maumené), le point de congélation considérablement abaissé, nous mettront sur la trace de l'huile d'œillette, qui donne une coloration rose chair et pas de solidification par le procédé Poutet, une teinte chamois pâle sans solidification par le réactif de Barbot, une teinte rose chair qui devient chocolatée par le réactif Behrens, une teinte abricot clair sans coloration d'acide, 1re opération, et une teinte rouge vif, 2e opération, par le procédé de Massie; un abaissement des points de fusion et points de solidification des acides gras, une élévation de l'indice d'iode, de l'indice de brome, de l'indice d'acétyle.

L'élaïomètre de Gobley et l'alcoomètre de Gay-Lussac servent à la déterminer quantitativement.

Huile de moutarde. — Falsifie quelquefois l'huile d'olive, dont elle se rapproche par certaines propriétés physiques. Il faudra avoir recours, pour trouver cette fraude, aux indices de brome et d'iode qui sont élevés, aux colorations chamois par les réactifs de Diésel et de Barbot, à la production d'une auréole bleuâtre qui précède une coloration noirâtre, sale, du réactif Heydenreich, à la teinte verte du réactif de Behrens et à la coloration vermillon que lui donne le réactif Hauchecorne. Enfin une réaction caractéristique est la couleur brun sale que leur communique la réaction de M. Labiche, par l'oxyde de plomb naissant.

Huile de cameline. — Cette huile, qui possède une odeur de choux qu'on broie entre les mains, est désinfectée pour falsifier l'huile d'olive. On appliquera pour sa recherche, en outre de l'élévation du degré de Maumené et des indices de brome et d'iode, ainsi que l'abaissement du point de congélation, les réactions données par les procédés Diésel, Barbot, Heydenreich, Behrens, et on la distinguera des huiles de noix et de faîne, dont les réactions sont à peu près identiques, au moyen de la teinte chocolat mélangée de rouge par transparence que lui communique le réactif de Behrens.

Huile de noix. — Décelée par l'élévation du degré de Maumené, l'abaissement considérable du point de congélation, la coloration vermillonnée donnée par les procédés Poutet, Diésel, Barbot, Hauchecorne, l'élévation de l'indice d'iode et de l'indice de brome, la coloration rouge de l'huile sans coloration d'acide, 1re opération, et jaune, 2e opération, par le procédé de Massie, l'abaissement des points de fusion et des points de solidification des acides gras.

Huile de faîne. — Décelée par la constatation du degré de Maumené, qui sera élevé, du point de congélation, qui sera abaissé. Les réactifs Poutet, Diésel, Barbot, Heydenreich, Hauchecorne, Massie, donnent des colorations vermillonnées ou rouge vif. Il en est de même avec le réactif Brullé, procédé qui est caractéristique, car l'huile de faîne seule donne du vermillon vif. Les indices d'iode et de brome seront élevés.

Huile de navette. — L'odeur et la saveur de l'huile d'olive sont altérées par l'huile de navette, qui élèvera le degré de Maumené et abaissera faiblement le point de congélation. Le réactif Barbot donne une coloration chamois et une consistance plus ou moins liquide, le réactif de Behrens donne une coloration verte, le réactif de Hauchecorne une teinte vermillon, le réactif de Massie une teinte rouge orangé, puis jaune rougeâtre. L'indice d'iode sera élevé, ainsi que celui de brome. Les points de fusion et points de solidification des acides gras seront abaissés.

Huile de colza. — Cette fraude produira l'élévation du degré de Maumené, des indices d'iode et de brome, l'abaissement du point de congélation de l'huile et des points de fusion et de solidification des acides gras, donnera une coloration vert mélangée de jaune qui passe à l'orangé au bout de 12 heures avec le réactif de Diésel; une teinte vermillonnée et une consistance de miel par le réactif Barbot; coloration rouge orangé avec le réactif Heydenreich; une teinte grisâtre avec l'acide sulfurique à densité = 1.53, procédé Calvert; une teinte vermillon avec le réactif de Hauchecorne; et rouge orangé avec le premier réactif de Massie.

En 1885, le journal *l'Union pharmaceutique* indiquait : Prenez 10 grammes d'huile à essayer, saponifiez dans une capsule de verre avec une solution alcoolique de potasse exempte de soufre et agitez avec une spatule qui devient noire.

Ce procédé n'a pas de valeur, quoi qu'en dise M. Merkling; les huiles de crucifères ne donnent pas régulièrement cette réaction, et, en outre, on peut avoir affaire à des huiles qui ont été contenues dans des tonneaux soufrés ou lavés avec des lessives contenant du soufre, ou encore à des huiles extraites par un sulfure de carbone mal rectifié.

Huile de lin. — Une petite quantité de cette huile suffira pour élever le degré de Maumené, les indices d'iode et de brome, et abaisser le point de congélation de l'huile fraudée. On obtiendra, en outre, une coloration verte virant au brun chocolat avec le réactif de Diésel; une coloration jaune citron vif brunissant avec le réactif Barbot; une coloration rouge vif avec le réactif Heydenreich; une coloration brun noir intense avec le réactif Penot; une coloration chocolat avec le réactif Behrens; vermillon avec le réactif Hauchecorne; et rouge cerise sans coloration de l'acide, premier réactif de Massie, et rouge orangé avec le deuxième réactif.

Huile d'amande douce.

L'huile d'amande douce est retirée par expression des amandes douces et des amandes amères, fruits de l'*Amygdalus communis*, famille des Rosacées, variété *Dulcis L.* pour les premières, et variété *Amara L.* pour les secondes. Ces deux fruits sont employés séparément, mais l'huile retirée des amandes amères est un produit qu'on substitue à l'huile d'amande douce; toutes deux ont les mêmes propriétés. Le tourteau d'amandes amères est traité ensuite par l'eau pour l'extraction de l'essence.

Propriétés organoleptiques et physiques.

L'huile d'amande douce est fluide, a une couleur jaune clair ambrée, une saveur agréable; elle est sans odeur.

Densité = 0.9183 à 15° centigrades, d'après Massie.

Viscosité à 15° Réaumur = 16°,6.

Solubilité dans 1000 d'alcool absolu = 39 grammes.

Degré de Maumené = 53°,5 centigrades.

Degré d'échauffement par le protochlorure de soufre = 47° centigrades.

Point de congélation — 10° centigrades.

La correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° centigrade en plus ou en moins = 0.695.

Indice de réfraction à + 16 = 1.4721; à + 21 = 1.4697, d'après Torchon.

Déviation du plan de polarisation = 0°,7 en degrés saccharimétriques.

Point de fusion des acides gras = + 14° centigrades.
Point de solidification des acides gras = 5° centigrades.

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet. — Décoloration complète et consistance de miel coulant à + 18°.
Réactif Diésel. — Décoloration de l'huile, qui prend une teinte citron faible au bout de 12 heures.
Réactif Barbot. — Agit comme celui de Poutet.
Réactif Penot. — Tache vert pré qui se forme à la partie inférieure de la couche d'huile avec stries brun jaune plus ou moins vif dans l'épaisseur.
Réactif Behrens. — Teinte vieux rose à fleur de pêcher qui brunit.
Réactif Hauchecorne. — Pas de coloration nouvelle.
Réactif de Massie. — 1re *opération :* Pas de coloration de l'huile ni de l'acide.
— 2e *opération :* Donne une coloration blanche.
Réactif Labiche. — PbO naissant donne une couleur orangée semblable à celle donnée par le coton, mais qui n'est manifeste qu'au bout d'une demi-heure.
Réactif de Brullé. — Couleur ambrée plus ou moins forte, se rapprochant de la couleur primitive.
Indice d'iode = 78.4 (Hübl); 98.4 (R. Moore); 98.4 (Merkling); 98.85 (Girard).
Indice de brome = 0.644 (Girard).
Indice de Hehner = 96.2 (West Knight).
Indice de Kœttstorfer = 195.4 (Valenta).
Indice d'acétyle = 5.8 (Benedikt).

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile d'amande douce peut être falsifiée :

Par l'huile d'arachide;
Par l'huile de sésame;
Par l'huile de faîne;
Par l'huile de noix;
Par l'huile d'œillette;
Par l'huile de coton;
Par l'huile de colza;
Par l'huile d'abricot.

Les falsifications par les huiles de faîne et de noix sont les moins fréquentes, par suite de leur prix élevé et de leur saveur particulière et perceptible.

L'étude de ces falsifications suppose que nous avons reconnu que l'huile est exempte des produits étrangers signalés au chapitre de l'analyse qualitative.

Huile d'arachide. — Si cette huile est la seule falsification présente, le degré de Maumené sera abaissé; quant au point de congélation de l'huile, il sera sensiblement relevé. La caractéristique la plus certaine sera donnée par les points de fusion et de solidification des acides gras qui sont très bas pour l'huile d'amande douce : point de fusion = 14; point de solidification = 6, et très élevés pour l'huile d'arachide. Le procédé Renard, ainsi que la recherche de l'indice de brome, nous assureront la présence de la fraude en permettant le dosage. Les réactions de colorations différentes de celles de l'huile d'amande douce seront données par les réactifs de Barbot, teinte vermillonnée; Behrens, teinte brunâtre; Massie, teinte abricot clair sans coloration de l'acide.

Huile de sésame. — Pour découvrir cette fraude, l'élévation du degré de Maumené, du point de congélation, des points de fusion et de solidification des acides gras donneront des indications déjà certaines; en outre, les indices de brome et d'iode seront plus élevés. Quant aux réactions de coloration, elles seront très caractéristiques; sans

recourir à tous les procédés examinés, je citerai seulement la coloration vert intense que prend l'huile de sésame avec le réactif de Behrens, la coloration particulière rougeâtre donnée par le réactif Baudouin, acide chlorhydrique sucré, la colaration rouge safran donnée à l'acide nitrique dans l'emploi du premier réactif de Massie, et la coloration vermillon donnée par le réactif Hauchecorne.

Huile de noix. — La fraude par cette huile se reconnaîtra à l'élévation de l'indice d'iode et de brome, à l'abaissement du degré de Maumené, du point de congélation de l'huile et des points de fusion et de solidification des acides gras.

Le réactif Poutet donnera une coloration rose chair ou vermillonnée, avec consistance plus ou moins épaisse. Les réactifs Diésel, Barbot, Behrens, Hauchecorne, Massie, Brullé donneront une coloration vermillonnée plus ou moins vive.

Huile de faîne. — Les considérations ci-dessus relatives aux indices d'iode et de brome sont à noter pour cette huile; il en est de même pour les essais de Maumené et du point de congélation.

Ici, le point de fusion des acides gras, ainsi que le point de solidification seront élevés.

Quant aux réactions de coloration, elles ne diffèrent de celles données par l'huile de noix que par l'application du réactif de Behrens qui donne pour les deux huiles une teinte vermillonnée virant au chocolat avec l'huile de noix et au rouge brun avec l'huile de faîne, tandis que l'huile d'amande douce donne avec le même réactif une coloration vieux rose qui brunit.

Je répéterai ici que la fraude de l'huile d'amande par ces deux dernières existe plutôt en théorie d'analyse qu'en pratique commerciale.

Huile d'œillette. — L'huile d'amande douce fraudée par l'huile d'œillette est un produit qu'on substitue très souvent pour ne pas dire toujours à l'huile pure. C'est une falsification facile à reconnaître par l'élévation sensible, pour la moindre quantité, du degré de Maumené, des indices d'iode et de brome, et l'abaissement du point de congélation de l'huile. Le réactif Poutet donnera une coloration plus ou moins vermillonnée et une consistance plus ou moins liquide; la coloration sera également vermillonnée avec les réactifs Massie et Brullé.

Lipowitz indique de prendre : 1 partie de chlorure de chaux, 1 partie d'eau, et de mêler et agiter avec 8 parties d'huile d'amande pure.

Il y aura séparation en deux couches; l'une composée d'huile claire et blanchie par le chlorure, l'autre est un mélange opaque de chlorure et d'huile. Quand l'huile est fraudée par l'huile d'œillette dans la proportion de 1/8 seulement, il reste un savon attaché aux parois du vase dans lequel se fait l'expérience.

Huile de coton. — Cette fraude sera décelée sûrement au moyen de la réduction de l'azotate d'argent par les acides gras de l'huile, procédé Er. Milliau; par la coloration brun foncé que lui communique l'addition d'acide nitrique à $D = 1.38$, ou l'application des réactifs Hauchecorne et Brullé. Les réactifs de Diésel et de Massie donneront également des réactions caractéristiques qui pourront être complétées par l'abaissement du point de congélation de l'huile, l'élévation de l'indice d'iode et des points de fusion et de solidification des acides gras.

Huile de colza. — Dans le cas présent, l'indice d'iode sera plus élevé, même pour une petite quantité d'huile ajoutée. Les points de fusion et de solidification des acides gras varient également.

Le réactif de Poutet donne une teinte rose chair, consistance plus fluide. Le réactif Diésel donne une teinte verte qui brunit et passe à l'orangé au bout de 12 heures.

La teinte est vermillonnée avec le réactif Barbot; l'application du procédé Heydenreich donnera des stries rouges et, par agitation, du brun goudron de Norvège; il en sera de même avec le réactif Penet qui donnera immédiatement du brun noir. Le réactif

Behrens donnera une teinte verdâtre ; le réactif Massie une teinte rougeâtre et de même avec le réactif Hauchecorne.

Huile d'abricot. — La fraude la plus commune avec l'huile d'œillette est la substitution de l'huile d'abricot (ou de noyaux, expression commerciale) à l'huile d'amande douce pure.

L'abaissement très sensible du point de congélation, du degré de Maumené, moins sensible, les indices d'iode et de brome élevés nous indiquent déjà la fraude. Les réactifs Poutet et Barbot donnent une teinte vermillonnée avec consistance plus fluide ; les réactifs Heydenreich et Penot donnent, soit des stries, soit une coloration rouge qui virent au brun. Il apparaît une teinte vermillonnée avec le réactif Hauchecorne et une teinte rouge groseille avec celui de Massie. Enfin il y a une réduction faible par le nitrate d'argent agissant sur les acides gras, procédé Milliau.

M. Nichlès conseille de prendre 12 grammes d'huile, de les agiter avec 1 gr. 50 de chaux hydratée, puis de chauffer au bain-marie, filtrer à chaud rapidement afin d'obtenir que la matière onctueuse due à l'huile d'abricot reste en dissolution ; le liquide huileux filtré se trouble et blanchit à mesure que le refroidissement fait des progrès, car cette opération faite avec d'autres huiles et l'huile d'amande douce ne donne pas cette précipitation de matière onctueuse par le refroidissement.

Huile de sésame.

L'huile de sésame, fournie par la semence qui porte le nom de *jugeoline*, fruit du *sesamun orientale*, famille des Bignoniacées, a pris une véritable importance commerciale dans l'industrie alimentaire où elle est employée soit pure, soit pour frauder les huiles d'un prix plus élevé, telles que les huiles d'olive, d'amande douce, de noix, de noisette et de faîne.

L'huile de sésame la meilleure pour la consommation est donnée par les sésames du Levant, venant de l'île de Formose et de l'Inde anglaise, qui importent en France 90 millions d'hectolitres par an. Le centre de la fabrication de l'huile est à Marseille. Les sésames rendent 30 pour 100 par une première expression à froid, huile extra fine ; 10 pour 100 par une seconde expression avec aspersion d'eau froide, huile fine ; 10 pour 100 par une troisième expression à chaud, huile ordinaire.

Propriétés organoleptiques et physiques.

L'huile de sésame est liquide, sans odeur, saveur douce faible, analogue à celle du chènevis ; elle possède une couleur jaune.

Densité à 15° centigrades = 0,9225, d'après Massie.

Solubilité dans 1000 parties d'alcool absolu = 41 grammes.

Degré de Maumené = 68° centigrades.

Degré d'échauffement par le protochlorure de soufre = 52°,5 centigrades.

Point de congélation = — 5° centigrades.

La correction à faire subir à la densité, pour une variation de température de 1° centigrade en plus ou en moins, est = 0,624.

Indice de réfraction = 1,4703 à + 21° centigrades, d'après Torchon.

La déviation du plan de polarisation est assez variable.

M. Bishop, en 1884, donnait, exprimé en degrés saccharimétriques :

Sésame ancien.	+ 3°,1 ;
Sésame à chaud.	+ 7°,2 ;
Sésame 1878.	+ 4°,6 ;
Sésame 1882.	+ 3°,9 ;
Autre échantillon Sésame 1882.	+ 9° ;
Sésame des Indes 1884	+ 7°,7.

L'échantillon que j'ai soumis à l'analyse m'a donné une déviation = à + 5° saccharimétriques.

Point de fusion des acides gras = 26° centigrades ; point de solidification = 22°,3.

Chauffée, l'huile de sésame commence à bouillir à + 100° ; de + 150° à 215°, elle devient de plus en plus pâle, mais reprend pourtant une partie de sa couleur naturelle par le refroidissement. Si on continue à chauffer, le thermomètre monte jusqu'à + 394°, d'où il redescend successivement à + 390°, + 385°, + 376°, + 373°. A partir de 300° l'huile se colore de plus en plus, devient jaune, brunâtre foncé. Enfin, refroidie, elle laisse voir à la lumière oblique un reflet très visible de couleur vert serin (Docteur Pohl).

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet. — Coloration vermillonnée.
Réactif Diésel. — Vert clair, qui passe au jaune citron et au brun jaunâtre au bout de 12 heures.
Réactif Barbot. — Coloration vermillonnée, consistance de miel.
Réactif Heydenreich. — Stries rouges, on obtient une coloration goudron végétal si l'on agite avec une baguette de verre.
Réactif Penot. — Brun noirâtre.
Réactif Behrens. — Coloration vert pré foncé caractéristique.
Réactif Hauchecorne. — Coloration vermillon.
Réactif Massie. — 1re *opération :* Jaune orange, avec coloration de l'acide en rouge safran.
Réactif Massie. — 2e *opération :* Rouge cerise pour la masse entière.
Réactif Labiche, avec PbO naissant. — Couleur orangée analogue à celle donnée à l'huile de coton, mais plus lente à se manifester.
Réactif Er. Milliau (Réduction de l'azotate d'argent par les acides gras). — Les acides de l'huile de sésame réduisent bien moins et moins promptement que ceux de l'huile de coton.
Réactif Brullé. — Ambré fort.
Indice de Hehner = 95,86 (Bensemann).
Indice de Kœttstorfer = 190,00.
Indice de Reichert = 0,35 (Medicus et Scherer).
Indice d'acétyle = 3,4 (Benedikt)
Indice d'iode = 106,0 (Hübl), 102,7 (Moore), 102,0 (Merckling), 105,14 (Girard).
Indice de brome = 0,695 (Levallois).

Dans une éprouvette graduée, on verse 10 centimètres cubes d'huile de sésame chauffée à 10 ou 20° ; on y fait tomber avec précaution 4 gouttes d'acide sulfurique, on agite vivement pendant quelques minutes, puis on ajoute 4 gouttes d'acide nitrique et l'on agite de nouveau.

Si l'huile de sésame est pure, elle prend une teinte vert foncé, qui passe rapidement au rouge groseille ; si elle est falsifiée, cette coloration ne se produit pas.

Réactif Baudouin. — Ce réactif consiste à agiter 2 centimètres cubes d'huile de sésame avec 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique de D = 1,18, dans lequel on a préalablement fait fondre 0,05 à 0,10 de sucre candi, il se produit immédiatement une coloration rouge intense caractéristique de l'huile de sésame (Voir huile d'olive fraudée par huile de sésame).

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile de sésame, d'un prix relativement peu élevé, n'est pas souvent falsifiée, mais est plutôt employée comme falsification. On ne peut lui substituer que des huiles sans odeur ou de saveur très faible.

Elle peut être fraudée :

Par l'huile d'œillette;
Par l'huile d'arachide;
Par l'huile de coton;
Par l'huile de moutarde.

Huile d'œillette. — La présence de l'huile d'œillette dans l'huile de sésame élèvera le degré de Maumené et abaissera considérablement le point de congélation de l'huile. Le réactif de Behrens donnera une teinte verte, mélangée de rose ou de vermillon, qui brunira. Le réactif de Brullé donnera aussi une teinte vermillonnée qui trahira la présence de l'huile d'œillette. L'indice d'iode et surtout celui de brome seront bien plus élevés et les points de fusion et de solidification des acides gras des mélanges seront abaissés.

Huile d'arachide. — L'application du procédé Renard et la recherche de l'indice de brome suffiront à trouver la présence de la fraude. Il y aura abaissement du degré de Maumené. Quant aux réactions de coloration, elles ne sont pas nombreuses, mais peu importantes après les premières indiquées; le réactif Behrens donnera une teinte verte mélangée de brun qui foncera de plus en plus.

Huile de coton. — Cette huile, qui possède avec les procédés de Labiche (PbO naissant) et de Er. Milliau (réduction de l'azotate d'argent par les acides gras), des réactions similaires, se reconnaîtra néanmoins à la vigueur et à la rapidité des colorations qui paraissent lui être propres.

Les points de fusion et de solidification des acides gras du mélange seront plus élevés. Le degré de Maumené et le point de congélation seront abaissés, ainsi que l'indice de brome; c'est le réactif Brullé qui donnera la caractéristique, en produisant une coloration brun noirâtre intense; à défaut d'albumine pour la constitution de ce réactif, l'acide azotique à 40° Baumé donnera la même réaction, mais plus lente si l'on opère à froid.

Huile de moutarde. — Cette huile, qui est ajoutée moins fréquemment que les autres à l'huile de sésame, est décelée par l'abaissement du degré de Maumené et de l'indice d'iode, l'élévation du point de congélation et de l'indice de brome. Quand le réactif Labiche, qui doit donner une coloration rouge orangée, donnera cette coloration mélangée de teintes brunes ou chocolat clair, on conclura à la présence de la fraude; il faut attendre une heure pour que la réaction soit nette. Le réactif Brullé donnera une couleur orangée plus ou moins vive, et le réactif Heydenreich pourra donner une auréole bleue caractéristique de l'huile de moutarde pure.

Huile d'arachide.

L'huile d'arachide est extraite de l'arachide ou pistache de terre (*arachis hypogæa*), famille des légumineuses. M. Virenque, professeur de chimie, à Montpellier, a, le premier, extrait de ce fruit une huile grasse assez douce pour qu'elle pût être livrée à la consommation. Depuis cette époque, elle est répandue dans le commerce des huiles, que la plupart du temps elle falsifie ou substitue. Cette huile a un pouvoir éclairant plus grand que l'huile d'olive. Les graines exprimées à froid donnent l'huile de bon goût, environ 30 pour 100, puis la pression à chaud donne 10 pour 100 d'une huile jaune qui possède une saveur de haricots verts et une odeur désagréable. Le tourteau, s'il n'a pas subi une température trop élevée, fournit une matière amylacée qui est utilisée en Espagne dans la pâtisserie, et qui, mélangée à du cacao, donne un chocolat nourrissant, mais pas de première qualité. L'exportation des côtes occidentales d'Afrique à Marseille est évaluée à 70 millions de kilogrammes par an, dont la valeur est de 26 à 27 millions de francs.

Propriétés organoleptiques et physiques.

Obtenue à froid, cette huile est presque incolore ou légèrement colorée en jaune citron et inodore.

Densité à + 15° centigrades = 0,9171 (Massie).

Solubilité dans 1000 parties d'alcool absolu = 66 grammes.

Degré de Maumené = 44° centigrades.

Degré d'échauffement produit par le protochlorure de soufre = 45° centigrades.

Point de congélation = — 7° centigrades.

Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° centigrade = 0,655.

Indice de réfraction à + 21° = 1,4695 (d'après Torchon).

Déviation du plan de polarisation = 0°,4, en degrés saccharimétriques, d'après Bishop (variable).

Point de fusion des acides gras = 33°,5. — Point de solidification = 31° centigrades.

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet. — Coloration jaune orangé, consistance d'axonge.

Réactif Diésel. — Le mélange blanchit et passe à la teinte citron faible.

Réactif Barbot. — Coloration vermillonnée, consistance de miel.

Réactif Heydenreich. — Jaune verdâtre qui devient vert brunâtre.

Réactif Penot. — Tache verte qui se forme à la partie inférieure de la couche huileuse, avec stries brun jaune plus ou moins vif.

Réactif Behrens. — Coloration jaune brun foncée.

Réactif Hauchecorne. — L'huile reste incolore.

Réactif Massie. — 1re *opération :* coloration abricot clair sans coloration de l'acide.
— 2e *opération :* rouge abricot.

Réactif Brullé. — Couleur ambrée.

Indice d'iode = 103,0 (Hübl), 87,4 (Moore), 98,3 (Merckling), 95,5 à 96,9 (Morawski et Demski), 98,22 (Girard).

Indice de brome = 0,530 (Levallois).

Indice de Hehner = 95,86 (Bensemann).

Indice de Kœttstorfer = 191,3 (Valenta).

Indice d'acétyle = 3,5 (Benedikt).

La présence de l'acide arachidique a permis à M. Renard, en 1871, d'établir un procédé de valeur indiscutable pour le dosage de l'acide arachidique ; ce procédé, exposé dans la 2e partie de ce travail, est d'une utilité certaine dans l'analyse qualitative et quantitative de l'huile pure et de ses mélanges.

Une particularité, qui a aussi sa valeur analytique, se trouve dans la recherche de l'indice de brome; la solution alcoolique de savon étendue à 50 centimètres cubes se prend en gelée à la température ordinaire, quand on agit sur de l'huile pure; il est évident qu'à ce degré de dilution ou à un degré moindre, la prise en gelée ayant lieu, on affirmera la présence d'huile d'arachide.

Falsifications et moyen de les déceler.

L'huile d'arachide, d'un prix peu élevé, ne donne pas lieu à de nombreuses falsifications.

Elle est fraudée par addition ou substitution :

D'huile de coton;
D'huile d'œillette;
D'huile de sésame.

Huile de coton. — Cette fraude amènera une élévation du degré de Maumené, des points de fusion et de solidification des acides gras, de l'indice de brome.

Les réactions de colorations sont très nettes ; le procédé Hauchecorne donne du vermillon qui brunit ; le procédé Brullé donnera une coloration brun foncé ; le procédé Labiche, une coloration rouge orangé manifeste, et, enfin, l'application du procédé Er. Milliau est également caractéristique.

Huile d'œillette. — Une élévation très grande du degré de Maumené et de l'indice de brome, et un abaissement aussi grand du point de congélation de l'huile et des points de fusion et de solidification des acides gras, indiqueront déjà à quelle fraude on a affaire. L'application des réactifs de coloration Hauchecorne et Brullé est la seule qui, par la coloration vermillon qu'ils donnent à l'huile d'œillette, assurera la fraude.

Huile de sésame. — Ici les réactions de coloration peuvent suffire en appliquant le réactif Behrens, coloration vert intense, le réactif Baudouin avec HCl sucré, coloration rougeâtre particulière, le réactif Massie, coloration jaune orangé de l'huile et rouge safran de la couche acide. Pour plus de précision, et suivant les besoins de l'analyse, il n'est pas inutile de dire que le degré de Maumené sera plus élevé, ainsi que l'indice de brome.

Huile de coton.

L'huile de coton s'extrait des graines du cotonnier bombace ou *gossypium usitatissimum,* famille des Malvacées.

Depuis quelques années cette huile, expédiée d'Amérique qui à elle seule en produit plusieurs millions d'hectolitres, a envahi le commerce européen. Son prix très bas, sa couleur mixte entre celles de nos huiles les plus importantes, sa saveur et son odeur presque nulles, en ont bientôt fait un produit de substitution et de fraude qui s'est étendu jusqu'aux beurres ; elle est entrée dans certaines industries où ses propriétés quelque peu siccatives sont utilisées.

L'huile de coton brute, telle que la fournit l'expression des semences à chaud, est de couleur rouge brun foncé vue en grande masse, et jaune rougeâtre vue sous une faible épaisseur. On purifie cette huile, on la décolore, on la clarifie par les procédés que j'ai indiqués dans la première partie de ce travail.

Cette huile ainsi purifiée et décolorée est encore susceptible d'une bonification ; en la congelant et la soumettant à l'action de la presse, on la *déstéarine* et on obtient une *huile d'hiver* qui ne se congèle qu'à — 12°.

Ces deux dernières sortes peuvent être employées couramment pour les usages domestiques.

Propriétés physiques.

Densité à 15° centigrades = 0,9230, d'après Massie.
Solubilité dans 1000 grammes d'alcool absolu = 64 grammes.
Degré de Maumené = 55° centigrammes.
Degré d'échauffement par le protochlorure de soufre = 49° centigrades.
Point de congélation = — 12°.
Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° centigrade = 0,629.
Déviation du plan de polarisation = — 1° (Girard).
Point de fusion des acides gras = 38° centigrades. — Point de solidification = 35° centigrades.

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet. — Coloration jaune orangé, consistance d'axonge.
Réactif Diésel. — La couleur de l'huile brunit.
Réactif Barbot. — Coloration vermillonnée.

Réactif Heydenreich. — Stries brunes avec coloration brun noirâtre.

Réactif Penot. — Coloration brune, mélangée de terre de Sienne.

Réactif Behrens. — Coloration rouge brun.

Réactif Hauchecorne. — Coloration rouge vif qui brunit rapidement.

Réactif Massie. — 1re *opération :* coloration brun rougeâtre, et coloration ou non de l'acide suivant que l'huile est plus ou moins épurée.

Réactif Massie. — 2e *opération :* coloration rouge orangé.

Réactif de Labiche. — Paraît être particulier à l'huile de coton, qu'il peut déceler dans de faibles proportions et à laquelle il communique une teinte rouge orangé apparaissant rapidement, tandis que cette même couleur se manifeste lentement pour d'autres huiles et avec des proportions plus élevées.

Réactif Er. Milliau. — Paraît aussi être particulier à l'huile de coton dont il peut déceler 3 ou 4 pour 100, tandis que l'huile d'abricot et l'huile de sésame, réduisant aussi l'azotate d'argent, ne peuvent être trouvées qu'avec 20 et 25 pour 100.

Réactif Brullé. — Caractéristique de l'huile de coton par la coloration brun noir qu'il lui communique. Cette réaction peut se faire à froid ou à chaud pour accélérer, avec de l'acide azotique pur à 40° Baumé.

Indice d'iode = 106 (Hübl), 108,7 (V.-R. Moore), 110,9 à 111,4 (Morawski et Demski), 108,74 (Girard).

Indice de brome = 0,645 (Levallois).

Indice de Kœttstorfer = 195 (Valenta).

Indice d'acétyle = 16,6.

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile de coton, je l'ai dit plus haut, est un produit de substitution et ne peut être falsifiée à cause de son prix peu élevé. On peut cependant trouver sous ce nom des mélanges d'huile de coton et d'huile d'arachide, ou d'huile de coton et d'huile d'œillette; mais, je crois, très rarement.

Dans le cas où l'on aurait donné à l'acheteur un de ces deux mélanges, ou substitué à l'huile demandée l'une des deux huiles citées, il serait très facile de s'apercevoir de la fraude. Si l'huile vendue comme huile de coton ne donne pas les réactions de colororation indiquées, c'est qu'on lui aura substitué l'huile d'arachide ou l'huile d'œillette que nous savons caractériser. Si l'échantillon donne les réactions de l'huile de coton, on vérifiera si la fraude existe, à l'aide du degré de Maumené qui sera abaissé dans le cas de la présence de l'huile d'arachide et élevé avec l'huile d'œillette, à l'aide du point de congélation qui sera ou élevé ou abaissé dans les mêmes cas. On y cherchera l'huile d'arachide par le procédé Renard ou par l'indice de brome, caractéristique certaine. Le réactif de Poutet, par la coloration vermillonnée donnée au mélange qui sera plus ou moins liquide, suivant les proportions d'huiles, indiquera la présence de l'huile d'œillette.

Huile de noisette.

Retirée par expression à froid de l'amande du *corylus avellana*, L., famille des Cupulifères, arbuste répandu dans les bois de nos régions et cultivé aussi dans nos jardins. On retire jusqu'à 60 pour 100 d'huile fine qui est peu consommée à cause de son prix élevé; elle est utilisée dans la pratique pharmaceutique et en parfumerie où elle est l'objet de falsifications ou de substitutions continuelles par des huiles sans odeur et parfumées artificiellement.

Propriétés organoleptiques et physiques.

L'huile de noisette possède une couleur jaune doré d'une limpidité parfaite, odeur et saveur très franches de noisette.

Densité = 0,9170 à 150° centigrades, d'après Massie.
Solubilité dans 1000 grammes d'alcool absolu = 33 grammes.
Degré de Maumené = 38° centigrades.
Degré d'échauffement au contact du protochlorure de soufre = 43° centigrades.
Point de congélation = — 20° centigrades.
Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° centigrade = 0,620.
Déviation du plan de polarisation = — 0°3 saccharimétrique.
Point de fusion des acides gras = + 25° centigrades. — Point de solidification = 22°,5 (Girard).

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet. — Décoloration et consistance solide, analogue dans ce cas à l'huile d'olive.
Réactif Diésel. — Décoloration puis recoloration en citron faible.
Réactif Barbot. — Coloration vert clair qui devient blanc jaunâtre et solidification.
Réactif Heydenreich. — Jaune citron qui devient verdâtre.
Réactif Penot. — Tache verte qui se forme à la partie inférieure de la couche huileuse avec stries jaunes en suspension.
Réactif Behrens. — Coloration vermillon qui devient rouge brun.
Réactif Hauchecorne. — Pas de coloration.
Réactif Massie. — 1re *opération :* Pas de coloration de l'huile ni de l'acide.
— 2e *opération :* Masse blanche.
Réactif Brullé. — Coloration ambrée.
Indice d'iode = 87,88 (Girard).
Indice de brome = 0,561 (Girard).

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile de noisette est souvent l'objet de substitutions :

Par l'huile d'olive;
Par l'huile de noix;
Par l'huile d'abricot;
Par l'huile d'arachide;
Par l'huile de coton;
Par l'huile de sésame;
Par l'huile d'œillette.

Huile d'olive. — Les réactions de coloration de l'huile de noisette et de l'huile d'olive se confondent souvent. Si l'on suppose une substitution par l'huile d'olive, on pourra appliquer ceux des réactifs de cette dernière les plus concluants.

L'abaissement considérable du point de congélation sera, dans ce cas, la caractéristique de la fraude. En faisant chauffer quelques centimètres cubes d'huile à 200° on perçoit très bien une odeur agréable de noisette ou une odeur de fraises, si l'on a affaire à de l'huile d'olive.

Huile de noix. — La substitution peut être supposable dans ce cas, mais la falsification n'atteindrait pas son but pratique.

En chauffant l'huile comme je viens de l'indiquer, et en prenant le degré de Maumené qui sera très élevé dans ce cas, on sera déjà assuré sur la nature de l'huile substituée.

Le réactif Poutet, qui donnera une coloration vermillonnée et pas de solidification; le réactif Barbot, qui agira de même façon; les réactifs Diésel, Heydenreich, Hauchecorne, Massie, Brullé donneront tous des colorations rouge vermillon, qui assureront

certainement la présence de l'huile de noix sans qu'il soit besoin d'avoir recours aux méthodes compliquées.

Huile d'abricot. — Cette huile et les suivantes peuvent entrer à titre de falsification ou de substitution, ce qui est plus rare, dans l'huile de noisette. Si l'échantillon ne possède pas les propriétés les plus saillantes énoncées, on aura recours aux réactifs de coloration, tels que le réactif Poutet, qui donnera une coloration vermillonnée et une consistance plus fluide; le réactif Barbot, qui agira de même; le réactif Heydenreich donnera des stries rouge orangé, puis brun noir par agitation; il en sera de même avec le réactif Penot. On aura du vermillon avec le réactif Hauchecorne et du rouge cerise ou rouge groseille avec le réactif Massie. De plus, l'action de PbO naissant (procédé Labiche), donnant une teinte rouge orangé, assurera la présence de la fraude.

Huile d'arachide. — Le degré de congélation de l'huile et le degré de Maumené étant élevés, il suffira de chercher l'indice de brome et d'appliquer le procédé Renard pour être absolument certain de la présence de cette huile comme fraude.

Huile de coton. — Pour trouver cette fraude, on constatera que le degré de Maumené sera très élevé relativement à celui de l'huile de noisette qui est le plus bas de la série. On n'aura pas de peine ensuite à prouver la présence de l'huile de coton par l'application des procédés Diésel, Hauchecorne, Brullé, Levallois et Er. Milliau qui tous, dans ce cas, caractériseront l'huile de coton.

Huile de sésame. — Ici encore, des réactions de coloration suffiront; on pourra y joindre la connaissance du degré de Maumené et du point de congélation de l'huile qui seront élevés. Le réactif Behrens, le réactif Baudouin, particulier à l'huile de sésame, le réactif Massie avec la coloration de l'acide, les réactifs Hauchecorne et Levallois, au besoin, assureront la falsification par cette huile.

Huile d'œillette. — On constatera tout d'abord une élévation considérable du degré de Maumené pour la moindre quantité d'huile; il en sera de même pour l'indice d'iode et l'indice de brome: les procédés Poutet et Barbot, nous donneront des colorations assez mélangées, mais pas ou peu de solidification; celui de Massie donnera une couleur rouge abricot, et ceux de Hauchecorne et Brullé, des colorations vermillonnées ou orangées.

Huile de faîne.

Le hêtre de nos forêts (*fagus sylvatica*), de la famille des cupulifères, tribu des quercées, porte un fruit qui a la forme d'un involucre épineux contenant deux akènes à section transversale triangulaire, dont les trois nervures paraissent être ailées, se sépare à la maturité en quatre valves qui laissent tomber les akènes vulgairement appelées faînes. La faîne enveloppe une ou deux amandes qui ont la forme de l'akène, et qui contiennent de 15 à 20 pour 100 d'huile douce, non siccative, un peu âcre lorsqu'elle est récemment extraite de fruits non mûrs et qui perd son âcreté avec le temps. Cette huile, d'une saveur agréable, remplace sur nos tables l'huile d'olive, mais est peu utilisée.

L'année 1888 a été particulièrement favorable au développement et à la maturité de la faîne, et depuis longtemps on n'en avait récolté autant. La faîne étant tombée au mois d'octobre, les paysans des contrées riches en hêtres vont dans la forêt et ramassent le fruit qu'ils font ensuite sécher jusqu'en janvier et février; à cette époque, ils le portent à l'huilerie ou vendent leur récolte pour en extraire l'huile par simple pression. Le rendement est de 15 à 20 pour 100, et le tourteau contient encore 10 pour 100 d'huile qu'il est facile d'extraire par le sulfure de carbone, comme je l'ai fait lorsque j'ai dû préparer moi-même cette huile pour chercher ses réactions caractéristiques.

En Alsace, le boisseau se paye de 2 à 3 francs dans les bonnes années, et fournit de 2 à 3 litres et demi d'huile; il faut ajouter à cela le prix de fabrication pour avoir le

prix de l'huile, qui est d'environ 2 francs à 2 fr. 50. Ce prix peut subir des fluctuations suivant la contrée et l'année. Quoi qu'il en soit, l'huile de faîne est une huile de table et son défaut d'abondance provoque la substitution pour l'huile d'olive ou la falsification :

Par l'huile d'œillette;
Par l'huile d'arachide;
Par l'huile de coton;
Par l'huile de sésame;
Par l'huile d'abricot.

En outre, elle sert à falsifier l'huile d'olive et l'huile d'amande douce (Voir huile d'olive et huile d'amande douce : *Monographie*).

Propriétés physiques.

Densité = 0,9205 à 15° centigrades, d'après Massie.
Solubilité dans 1000 grammes d'alcool absolu = 44 grammes.
Degré de Maumené = 65° centigrades.
Degré d'échauffement produit par le protochlorure de soufre = 50° centigrades.
Point de congélation de l'huile = — 17°,5.
Déviation du plan de polarisation = — 0°,8 (Girard). Inactive d'après Peters.
Point de fusion des acides gras = 24°.
Point de solidification des acides gras = 17°.

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet. — Coloration rose chair mélangé d'orangé avec précipité de grumeaux mesurant après 24 heures la moitié du volume total.
Réactif Diésel. — Coloration vermillonnée.
Réactif Barbot. — Coloration vermillonnée, pas de solidification.
Réactif Heydenreich. — Stries rouge vif et coloration brun noirâtre par agitation.
Réactif Penot. — Tache vert pré formée à la partie inférieure de la couche huileuse avec stries brun rouge.
Réactif Behrens. — Coloration vermillon vif qui devient rouge brun.
Réactif Hauchecorne. — Donne une coloration vermillon vif, *même à froid.*
Réactif Massie. — 1re et 2e *opération :* rouge cerise, pas de coloration de l'acide.
Réactif Brullé. — Coloration vermillon vif.
Indice d'iode = 104,39 (Girard).
Indice de brome = 0,652 (Girard).
Indice de Hehner = 95,16.
Indice de Kœttstorfer = 196,25.

Falsifications et moyens de les déceler.

Nous venons de voir quelles sont les falsifications possibles; voyons les moyens pratiques pour les reconnaître :

1° *Huile d'œillette.* — La présence de cette huile élèvera le degré de Maumené ; si on prend les points de fusion et de solidification des acides gras, on constatera que le point de fusion sera abaissé, tandis que le point de solidification restera le même. L'indice de brome et l'indice d'iode seront considérablement élevés, et, de toutes les réactions de coloration, pas une n'est applicable pour distinguer la fraude, l'huile de faîne ayant partout, ou les mêmes colorations, ou des colorations tranchées qui marquent celles de l'huile d'œillette.

2° *Huile d'arachide.* — Les réactifs colorants ne nous indiqueront rien pour le cas présent et pour les raisons énumérées plus haut. Mais l'élévation du degré de Maumené

et du point de congélation de l'huile, la connaissance de l'indice de brome et l'application du procédé Renard affirmeront la présence de l'huile d'arachide.

3° *Huile de coton.* — Ici au contraire, c'est aux réactifs colorants qu'il faudra avoir recours. Le réactif Behrens donnera du brun immédiat mélangé au vermillon de l'huile de faîne. Le réactif de M. Livache avec PbO naissant, et celui de M. Er. Milliau, seront dans ce cas tout à fait caractéristiques. On pourra constater l'élévation des points de fusion et de solidification des acides gras qui sont très élevés pour le coton, de même que l'abaissement du degré de Maumené et l'élévation du point de congélation de l'huile.

4° *Huile de sésame.* — Dans ce cas, le point de congélation de l'huile sera élevé, il en sera de même pour les points de fusion et de solidification des acides gras, l'indice de brome sera abaissé. Le réactif de Behrens conservera son action et donnera une coloration vert pré mélangée au vermillon de l'huile de faîne; le réactif de Baudouin, garde toute sa valeur et toute sa netteté, n'ayant pas d'action sur l'huile de faîne. Le réactif de Massie sera aussi caractéristique pour la coloration de l'acide. Enfin, le procédé Livache au PbO naissant, donnera une coloration rouge orangé plus ou moins vive.

5° *Huile d'abricot.* — Si l'huile de faîne est falsifiée par cette huile, on constatera que le degré de Maumené est abaissé ainsi que le point de congélation de l'huile, l'indice d'iode et l'indice de brome sont élevés; quant aux réactions de coloration elles sont toutes masquées par celles de faîne; la seule possible et caractéristique est produite par le procédé Livache qui donne, avec l'huile d'abricot, une coloration rouge orangé, laquelle ne se produit pas avec l'huile de faîne.

Huile d'amande d'abricot.

Depuis quelques années on falsifie l'huile d'amande douce par l'huile dite de noyaux. Cette huile est de provenance variable, son extraction porte sur les amandes de noyaux de pêches ou d'abricots. La plus généralement employée est celle qu'on retire des amandes d'abricots, fruits de l'*armeniaca vulgaris*, famille des *rosacées*.

Propriétés organoleptiques et physiques.

L'huile d'amande d'abricot appelée communément huile d'abricot est fluide, ne possédant qu'une couleur faible et quelque peu rosée; vue à la lumière oblique, elle paraît verdâtre; vue par transparence en masse, cette couleur verdâtre est mélangée de rose très faible, sa saveur est peu prononcée, son odeur presque nulle.

Densité = 0.9185 à 15° centigrades (Massie).

Solubilité dans 1000 grammes d'alcool absolu = 43 grammes.

Degré de Maumené = 46° centigrades.

Degré d'échauffement par le protochlorure de soufre = 47° centigrades.

Point de congélation: Encore liquide à — 20° centigrades.

Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° centigrade = 0.696.

Déviation du plan de polarisation — inactive.

Point de fusion des acides gras et point de solidification des acides gras : Presque toujours liquide à la température ordinaire.

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet. — Coloration vermillonnée, sans solidification.

Réactif Diésel. — Le mélange devient blanc, puis orangé et jaune orangé après 12 heures.

Réactif Barbot. — Coloration vermillonnée sans solidification.
Réactif Heydenreich. — Stries rouges, coloration brun noir par agitation.
Réactif Penot. — Coloration brune, mélangée de terre de Sienne brûlée.
Réactif Hauchecorne. — Vermillon.
Réactif Massie. — 1re *opération* : rouge cerise, sans coloration de l'acide.
— 2e *opération* : rouge groseille.
Réactif Brullé. — Coloration ambrée forte.
Réactif Livache. — Coloration rouge orangé, longue à se manifester.
Réactif Er. Milliau. — Réduit faiblement le nitrate d'argent.
Indice d'iode. — 100.0 (Hübl,) 99.77 (Girard).
Indice de brome. — 0.666.
Indice de Kœttstorfer. — 192.9 (Valenta).

M. Nicklès indique un procédé pour caractériser l'huile d'abricot, basé sur la présence de la matière onctueuse que cette huile renferme : on prend 12 grammes d'huile et on les agite avec 1 gr. 50 de chaux hydratée ; on chauffe au bain-marie ou autrement, avec la précaution de ne pas dépasser 100° centigrades ; enfin, on filtre à chaud, soit dans une étuve, soit dans un entonnoir à filtration chaude, afin d'obtenir que la matière onctueuse reste en dissolution ; le liquide huileux filtré se trouble et blanchit à mesure que le refroidissement fait des progrès. Cette précipitation se produit aussi, mais très faible, avec les huiles de : œillette, arachide, chènevis, noix, lin, et pas du tout avec les huiles d'olive et de colza.

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile d'abricot est une huile peu connue dans le commerce à l'état de pureté, et d'une consommation relativement minime. Toute la valeur de cette huile est dans la fraude des sortes qui ont un prix plus élevé, telle l'huile d'amande douce ; c'est donc comme adultérant qu'il faut la considérer, et si, par hasard, on avait affaire à une huile d'abricot soi-disant pure, pour y déceler des fraudes, il suffirait de constater que ses propriétés ne correspondent pas à celles qui sont énumérées et rechercher d'autre part les substitutions possibles, c'est-à-dire :

L'huile d'arachide ;
L'huile de coton ;
L'huile d'œillette ;
L'huile de sésame.

Rien n'est si facile que de démontrer la présence de l'*huile d'arachide* au moyen du procédé Renard et de l'indice de brome. L'huile de coton a des réactions différentes indiquées par les procédés Poutet, Diésel, Behrens, Brullé, par l'action de l'acide azotique à froid et enfin par les procédés Labiche et Milliau. L'*huile d'œillette* y sera décelée par l'élévation considérable du degré de Maumené, de l'indice d'iode et de l'indice de brome, par le réactif Brullé qui donne une coloration rouge orangé. L'*huile de sésame* se trouvera facilement dans le mélange, par ses réactions caractéristiques, de Behrens, de Baudouin avec acide chlorhydrique sucré, et de Massie avec coloration de l'acide en rouge safran.

Huile de colza.

Le *Brassica campestris* (famille des crucifères), donne une graine connue sous le nom de graine de colza, qui fournit à l'expression de 35 à 40 pour 100 d'huile. C'est dans le nord de la France que l'industrie de l'huile de colza atteint son plus grand développement ; c'est la plus estimée des huiles à brûler, elle sert à l'éclairage et à la fabrication des savons verts, dans le foulage des étoffes de laine et la préparation des cuirs.

Propriétés organoleptiques.

Cette huile possède une odeur légèrement piquante et une saveur qui la rend impropre à l'alimentation. Elle perd sa couleur et sa combustibilité au contact de l'air.

Propriétés physiques.

Densité = 0.914.2 à 15° centigrades, d'après Massie.

Elle doit marquer zéro à l'oléomètre de Laurot, construit spécialement pour reconnaître la pureté de cette huile.

Solubilité dans 1000 grammes d'alcool absolu = 20 grammes; elle dissout le soufre et le phosphore.

Degré de Maumené = 50° centigrades.

Degré d'échauffement avec le proto-chlorure de soufre = 47° centigrades.

Point de congélation = — 6°,25 centigrades.

La correction à faire pour une variation de température de 1° centigrade est 0.687.

Indice de réfraction à + 16° centigrades, d'après Torchon = 1.4721.

— à + 21° centigrades, — = 1.4697.

Déviation du plan de polarisation, exprimé en degrés saccharimétriques = — 2°1 (Bishop), — 0°8 (Girard).

Point de fusion des acides gras = 16°5.

Point de solidification des acides gras = 18°.

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet. — Coloration vermillonnée, sans solidification.

Réactif Diésel. — Coloration vert clair qui brunit et passe à l'orangé après 12 heures.

Réactif Barbot. — Coloration rouge orangé et consistance mielleuse.

Réactif Heydenreich. — Coloration rouge brun, qui donne une teinte goudron végétal par agitation avec une baguette de verre.

Réactif Penot. — Coloration brun noir.

Réactif Behrens. — Coloration vert qui passe au chocolat et s'empourpre en brunissant.

Réactif Hauchecorne. — Coloration vermillon.

Réactif Massie. — 1re *opération*: coloration rouge, orangé brun, pas de coloration de l'acide.

Réactif Massie. — 2e *opération* : jaune rougeâtre.

Réactif Brullé. — Ne change pas la couleur de l'huile.

Indice d'iode. — 100.0 (Hübl.); 99.3 (Merckling); 96.3 à 99.02 (Moranski et Demski); 99.91 (Girard).

Indice de brome = 0.640 (Levallois).

Indice de Kœttstorfer = 177.0 (Valenta).

Indice d'acétyle = 6.3.

A plusieurs reprises on a démontré la présence de soufre dans l'huile de colza; voici les travaux de M. Schneider de Leipzik et ceux de M. Mailho. Avant de les exposer, je dois ajouter que j'ai cherché en vain à obtenir les résultats indiqués sur plusieurs échantillons: un seul, le moins pur a indiqué une légère réduction du nitrate d'argent; quand un autre échantillon que j'ai retiré du tourteau par le sulfure de carbone, et qui ne possédait ni l'odeur ni la saveur de ce dernier, même à 50°, a donné lieu à la réduction annoncée. Cette réaction pour la recherche de l'huile de colza n'est donc pas caractéristique.

M. O. Schweininger, en examinant une nombreuse série d'huiles de crucifères remarqua que ces huiles, si on s'en rapporte à l'analyse faite d'après la méthode de

Liebig, ne renfermaient pas de soufre, conclut avec Benedikt, de Vienne, qu'en général il n'y a pas de soufre dans les huiles de crucifères.

Procédé Schneider de Leipzik. — Mélanger une partie d'huile à deux parties d'éther et ajouter 30 gouttes d'une solution alcoolique de nitrate d'argent. Agiter et laisser reposer à l'ombre: la couche inférieure se colore en brun, puis en noir s'il y a beaucoup d'huile de colza : s'il y en a peu, la coloration n'apparaît qu'après 12 heures.

Procédé Mailho. — On fait bouillir l'huile avec une solution de potasse, on filtre et l'on traite la solution par l'acétate de plomb et le nitrate d'argent. Cette solution noircit, s'il y a de l'huile de colza.

Si à une deuxième portion de la solution filtrée on ajoute du nitrocyanure de potassium ou de sodium dans un verre de montre, et à distance dès que le contact a lieu, la solution passe du violet au pourpre.

M. van Revkoff a proposé l'emploi du permanganate de potasse, pour reconnaître les falsifications de l'huile de colza. Il recherche la quantité d'huile exprimée en volume qu'il faut pour décolorer 15 centimètres d'une solution titrée de permanganate de potasse. Voici les résultats obtenus :

15 centimètres cubes de solution sont décolorés par 3 centimètres cubes d'huile de colza.

15 centimètres cubes de solution sont décolorés par 1 centimètre cube d'huile de lin.

15 centimètres cubes de solution sont décolorés par 1 cent. cube 01 d'huile de cameline.

15 centimètres cubes de solution sont décolorés par 3 cent. cubes 21 d'huile de navette.

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile de colza, outre les falsifications provenant de l'addition de résines, d'huiles lourdes de houilles ou d'huiles de résines que nous supposons déterminées par la méthode analytique exposée plus haut, peut encore contenir des huiles de poissons, de baleine et de l'acide oléique. Les huiles végétales qui la falsifient généralement sont :

L'huile de lin ;
L'huile de cameline ;
L'huile d'œillette ;
L'huile de navette ;
L'huile de coton.

L'*acide oléique* pourra être entraîné par l'alcool à froid; le résidu examiné à part doit donner les caractères de l'acide oléique. L'odeur et la saveur indiqueront aussi la fraude.

Les *huiles de poisson* seront reconnues à l'aide du chlore qui donnera une coloration brune.

Huile de lin. — Le degré de Maumené donnera une élévation manifeste pour la moindre quantité d'huile ajoutée, il en sera de même pour l'indice d'iode et l'indice de brome. Le point de congélation sera considérablement abaissé. Le réactif Barbot donnera une coloration brune après 12 heures avec mélange liquide. C'est le réactif Brullé, par la coloration vermillon qu'il communique à l'huile de lin, qui décélera la fraude.

Huile de cameline. — Dans ce cas, l'indice d'iode sera très élevé, ainsi que celui du brome; le point de congélation de l'huile sera abaissé.

Le réactif Diésel donnera une couleur verte, mélangée de vermillon, le réactif Brullé donnera une coloration vermillon qui indiquera la présence de la fraude.

Huile d'œillette. — La présence de cette huile sera indiquée encore par un indice

d'iode et un indice de brome élevés, ainsi que par le degré de Maumené, qui sera également élevé, et le point de congélation abaissé pour la moindre quantité d'huile. Seul, le réactif Brullé donnera une coloration orangée qui indiquera la fraude.

Huile de navette. — Ici les indices sont trop rapprochés pour être caractéristiques. Cependant, il peut arriver que si l'huile de navette est en grande quantité, la solution alcoolique de savon pas très étendue se prenne en masse à 8° ou 10° centigrades. Le degré de Maumené et le point de congélation sont de même rapprochés ; il faudra se reporter aux procédés de colorations. Le réactif Penot, donne avec l'huile de navette, une auréole vieux bleu. Le réactif Calvert So^4H^2 D = 1.530 donne une coloration vert intense qui se mêle au gris de l'huile de colza. Toutes les autres réactions sont rapprochées, et se suppriment dans le cas d'un mélange des deux huiles.

Huile de coton. — La présence de l'huile de coton sera très facile à démontrer par l'application des procédés Er. Milliau, Labiche, Brullé. L'acide azotique concentré à froid pourrait également assurer la fraude par cette huile.

Huile de navette ou de rabette.

Cette huile est fournie par deux plantes du genre *Brassica*, le choux navet *Brassica rapa*, et le choux-rave *Brassica napus*, famille des Crucifères. Cette huile se rapproche beaucoup par ses propriétés et ses usages de l'huile de colza, cependant elle entre pour certaine part dans les huiles de consommation pour les usages domestiques.

Les huiles de colza les plus estimées sont celles de Caen, puis viennent celles de Rouen, et celles de Lorraine sont les moins estimées.

Propriétés organoleptiques.

C'est une huile visqueuse d'une couleur jaune pâle, d'une saveur douce, avec une odeur de crucifères.

Propriétés physiques.

Densité = 0.9151 à 15° centigrades d'après Massie.
Viscosité = 17°6, variable.
Solubilité dans 1000 grammes d'alcool absolu = 15 grammes.
Degré de Maumené = 57° centigrades.
Degré d'échauffement avec le proto-chlorure de soufre = 53°.
Point de congélation = — 4° centigrades.
Point de fusion des acides gras = + 15°5 centigrades.
Point de solubilité des acides gras = 17° centigrades.
Déviation du plan de polarisation = + 10° Saacch. (Girard).

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet. — Coloration vermillonnée, pas de solidification.
Réactif Diésel. — Coloration vermillonnée.
Réactif Barbot. — Coloration chamois pâle, mélangée de jaune citron, consistance d'axonge.
Réactif Heydenreich. — Stries rouges, coloration goudron végétal par agitation avec une baguette de verre.
Réactif Penot. — Magnifique auréole vieux bleu.
Réactif Behrens. — Coloration verdâtre qui passe au chocolat violacé.
Réactif Calvert SO^4H^2 D = 1.530, coloration vert intense.
Réactif Hauchecorne. — Coloration vermillon.

Réactif Massie. — 1re *opération* : rouge orangé, pas de coloration de l'acide.
— 2e *opération* : jaune rougeâtre.
Réactif Brullé. — La couleur primitive ne change pas.
Indice d'iode = 103.6 (V.-R. Moore), 102.90 (Girard).
Indice de brome = 0.632 (Girard).
Indice de Kœttstorfer = 175 à 179 (Allen), 183 (V.-R. Moore).

Falsifications et moyens de les déceler.

Les fraudes sont de même nature que celles subies par l'huile de colza. On trouvera de la même manière que pour cette dernière l'*acide oléique* et les huiles de poisson.

Quant aux huiles végétales, les réactifs sont sensiblement les mêmes et donneront des réactions qui se rapprochent des réactions énumérées. La fraude par l'huile de colza se découvrira par le réactif de Penot, qui donnera du brun noir interne avec l'huile de colza et l'auréole bleue sera moins nette. Il faudrait chauffer à 200° pour percevoir les différentes odeurs. La saveur renseignera aussi. Le point de solidification de l'huile variera entre — 6° et — 4°.

Huile de moutarde.

L'huile de moutarde est fournie par le *ravison* ou moutarde champêtre; par la moutarde blanche, *sinapis alba;* par la moutarde noire, *sinapis nigra*, famille des Crucifères. Les semences de la moutarde blanche donnent 36 pour 100, celles de la moutarde noire donnent 18 pour 100. Ces huiles ont à peu près les mêmes caractères et se rapprochent des huiles de colza et de navette. Je ne m'occuperai ici que de l'huile de moutarde noire, dont on emploie le tourteau pour confectionner des sinapismes ou papier moutarde. C'est véritablement là qu'est l'importance de cette graine, et l'on peut presque considérer l'huile douce comme produit secondaire. Cette huile de moutarde n'est employée qu'à titre de fraude, comme nous l'avons vu, et n'est pas fraudée elle-même. Je me contenterai d'en donner les propriétés physiques et chimiques; cela étant, il sera toujours facile de la caractériser.

Propriétés organoleptiques et physiques.

Cette huile, couleur jaune succin, est inodore et fade.
Densité = 0.918 à 15° centigrades, d'après Massie.
Viscosité = 15°,6. v.
Solubilité dans 1000 grammes d'alcool absolu = 27 grammes.
Degré de Maumené = 44°.
Degré d'échauffement avec le protochlorure de soufre = 50°.
Point de congélation = de — 1° à 0°.
Indice de réfraction à + 16° = 1.4795; à + 21° = 1.4763 d'après Torchon.
Déviation du plan de polarisation = + 3° (Girard).
Point de fusion des acides gras = + 16° centigrades.
Point de solidification des acides gras = + 15°,5.

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet. — Coloration vermillonnée sans épaississement.
Réactif Diésel. — Coloration chamois, puis rouge orangé, après douze heures.
Réactif Barbot. — Coloration chamois mélangée de jaune, consistance de miel.
Réactif Heydenreich. — Auréole bleuâtre, coloration noirâtre sale.
Réactif Penot. — Il se forme une tache vert pré à la partie inférieure du liquide, avec stries brunes en suspension.

Réactif Behrens. — Coloration verdâtre, puis chocolat, qui s'empourpre en brunissant.
Réactif Calvert. — SO^4H^2 de densité = 1.53. — Coloration vert intense.
Réactif Hauchecorne. — Coloration vermillon.
Réactif Massie. — 1re *opération :* jaune marron, pas de coloration de l'acide.
— 2e *opération :* jaune rougeâtre.
Réactif Labiche. — Teinte brunâtre ou chocolat.
Réactif Brullé. — Coloration ambrée orangée.
Indice d'iode = 96 (V.-R. Moore), 96 (Girard).
Indice de brome = 0.763 (Girard). La solution alcoolique étendue à 25 centimètres cubes se prend en masse à 8 ou 10° centigrades.

Huile de ricin.

L'huile de ricin est obtenue, en France, par expression à froid ou à la température de 40 à 50° centigrades, de la graine de ricin (*Ricinus communis*), famille des Euphorbiacées. Les Indes occidentales et le Brésil fournissaient, jusqu'en 1809, toute l'huile nécessaire à la consommation; à partir de cette époque, le *Ricinus communis*, variété à graine noire d'Égypte, et variété à graine rouge d'Amérique, commença à être cultivé dans tout le bassin méditerranéen et le nord de l'Italie, à Vérone et Legnago. En 1870-1871, 654,917 gallons ont été expédiés de Calcutta, dont 214,959 à destination de l'Angleterre. L'importation totale s'est élevée dans la même année, pour le Royaume-Uni, à 86,986 quintaux estimés 82,490 livres sterling. L'Inde britannique, et particulièrement le Bengale, ont fourni les deux tiers de cette consommation; le reste a été fourni en grande partie par l'Italie. L'huile de ricin, huile douce de *Palma-Christi* des Italiens, est encore appelée *Castor oils* par les Anglais, nom qui provient d'une erreur faite à la Jamaïque entre le *Ricinus communis* et l'*Agnus castus*.

Sous ce nom, quelquefois, et le plus souvent sous celui de *Blown oils*, d'huiles oxydées, d'huiles de ricin liquides, l'Angleterre expédie des produits qui se distinguent de l'huile de ricin véritable par leur miscibilité avec les huiles minérales et leur insolubilité dans l'alcool. Ces produits sont vendus par la maison Thomas-Henry Grey, de Londres, pour la préparation de la laque et des vernis, et fabriqués avec des huiles siccatives dans lesquelles on fait barboter de l'air comprimé et chauffé dans un serpentin; on les maintient ensuite à une température voisine de 200° pendant quelques heures.

Propriétés physiques.

La graine, décortiquée par des moyens mécaniques, fournit par expression à froid 40 pour 100 d'huile qui est épaisse, filante, transparente, inodore, d'une saveur fade et douce sans âcreté; exposée à l'air, elle devient rance, visqueuse, mais ne se dessèche jamais complètement; elle acquiert en même temps une saveur très âcre et mordicante. Par expression à chaud, le rendement atteint 51 pour 100. C'est une huile purgative que les Chinois emploient comme comestible après l'avoir fait bouillir avec de l'alun et du sucre.

Densité = 0.965 à 15° centigrades (Massie).
Viscosité = 0.203 à 15° Réaumur.
Solubilité. — L'huile de ricin est soluble dans l'alcool à 90° en toutes proportions, et dans l'acide acétique cristallisable; elle est encore soluble dans 4 parties d'alcool à 84°; elle est insoluble dans l'éther de pétrole; elle n'est pas miscible avec les huiles minérales.
Degré de Maumené = 47° centigrades.
Élévation de température produite par le protochlorure de soufre = 56°.
Point de congélation = — 18°.

Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° centigrade = 0.653.

Indice de réfraction à + 21° = 1.4775 (Torchon).

Déviation du plan de polarisation = 43° en moyenne (deg. sacch.).

Point de fusion des acides gras = + 13° centigrades.

Point de solidification des acides gras = + 3° centigrades.

Propriétés chimiques.

L'importance des propriétés physiques de l'huile de ricin annule à peu près la valeur des réactifs de coloration qui ont été indiqués pour les autres huiles. Sous l'influence de l'acide hypoazotique, il y a production de ricinelaïdine.

Indice d'iode = 84.4 (Hübl), 82.5 (Merkling), 86.6 à 88.3 (Morawski et Demski), 82.5 (Girard).

Indice de brome = 0.559 (Girard).

Indice d'acétyle = 153.4. Ce chiffre de 7.5 par addition de 5 pour 100 d'une huile grasse quelconque.

Indice de Kœttstorfer = 181-181.5 (Valenta).

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile de ricin est presque toujours pure, étant donné son prix très peu élevé et ses propriétés physiques si connues et si faciles à vérifier. Sa solubilité complète dans l'alcool et dans l'acide acétique, son insolubilité dans l'éther de pétrole et les huiles lourdes minérales, suffisent à prouver la pureté de l'huile de ricin. Des fraudes d'un autre genre sont possibles, réciproquement entre les huiles de ricin, de croton, de *Curcas purgans* ou pignon d'Inde. Il est nécessaire de connaître les propriétés de ces sortes d'huiles; on en déduira très facilement et dans quelque cas que ce soit les combinaisons frauduleuses multiples et les substitutions auxquelles on peut avoir affaire.

Huile de croton.

Produite par les graines du *Croton Tiglium* (famille des Euphorbiacées), arbre indigène de la côte de Malabar et de Tavoy. La graine dépouillée de son enveloppe scarieuse fournit, par l'expression à froid, 40 à 45 pour 100 d'huile et 50 pour 100 par expression à chaud. Les tourteaux traités par l'alcool peuvent encore donner 10 pour 100 d'huile.

Transparente, visqueuse, un peu fluorescente, d'odeur rance, l'huile de croton est soluble dans 23 parties d'alcool à 85°; mais cette solubilité paraît dépendre de l'âge de l'huile qui se dissout en plus grande proportion quand elle est résinifiée; elle est soluble dans l'éther de pétrole et dans l'acide acétique cristallisable; elle ne se solidifie pas au contact de l'acide nitrique et s'épaissit un peu par exposition à l'air. Densité = 0.940 à 0.955. Elle agit sur la lumière polarisée et dévie le plan de polarisation de + 46° saccharimétriques en moyenne. Purgative à la dose de une goutte, elle est employée comme rubéfiant à l'extérieur.

Huile de pignon d'Inde.

Produite par la graine du *Jatropha Curcas* qui croît en Amérique, dans les contrées chaudes et humides, la côte occidentale d'Afrique et les îles du cap Vert. Les graines décortiquées fournissent, par expression à froid, 50 pour 100 d'une huile qui est fluide, transparente, incolore, possédant une odeur d'huile d'amande douce, de saveur fade, puis âcre, non rubéfiante, purgative à la dose de 20 gouttes, de densité = 0.911 à 15° centigrades. L'acide sulfurique la solidifie, l'acide hypoazotique lui fait prendre une consistance pâteuse. Elle est insoluble dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable, soluble dans l'éther de pétrole. Point de congélation = — 8° centigrades.

Le tableau suivant rend compte immédiatement des différences de solubilité, le meilleur critérium pour découvrir la composition d'un mélange frauduleux.

	ALCOOL ABSOLU.	ÉTHER DE PÉTROLE.	ACIDE ACÉTIQUE CRISTALLISABLE.
Huile de ricin......................	Soluble.	Insoluble.	Soluble.
Huile de pignon d'Inde..............	Insoluble.	Soluble.	Insoluble.
Huile de croton.....................	Soluble.	Soluble.	Soluble.

Pour compléter ces moyens analytiques, j'ajouterai, d'après Draper (*Zeitschrift für analyt. Chemie*), qu'on peut reconnaître la présence de l'huile de ricin dans une autre huile en traitant quelques gouttes de l'échantillon à examiner avec 5 à 6 gouttes d'acide nitrique et neutralisant avec du carbonate de soude aussitôt que la réaction est terminée ; il se produira, après disparition de l'odeur d'acide nitreux, une odeur caractéristique d'acide oluanthylique, s'il y a de l'huile de ricin en présence.

HUILES SICCATIVES.

Huile de lin.

L'huile de lin se retire des grains du lin cultivé (*Linum Usitatissimum*) (famille des Linées), qui rendent de 12 à 22 pour 100 d'huile par expression à froid, alors qu'elles contiennent de 33 à 34 pour 100 d'huile. Avant d'être employées à l'extraction de l'huile, elles sont abandonnées à la dessiccation pendant trois ou quatre mois, puis on leur fait subir avant le broyage une légère torréfaction qui détruit le mucilage se trouvant à la surface de la graine et empêche plus tard l'altération de l'huile.

Le lin est cultivé en Bretagne sur une surface de 22,900 hectares. L'Inde et la Russie en ont importé, en 1872, pour une valeur de 4,513,842 liv. sterl. en Angleterre.

Siccative par excellence, l'huile de lin, exposée à l'air en couche mince, se dessèche rapidement en absorbant de l'oxygène. On utilise cette propriété pour la fabrication des vernis et pour les peintures. On augmente sa siccativité en la faisant bouillir avec du bioxyde de manganèse ou de la litharge; elle prend alors le nom d'huile cuite propre aux vernis. Si l'on augmente les quantités d'oxydants et le temps de cuisson, on arrive à lui donner l'élasticité du caoutchouc; on fabrique alors les toiles cirées et le taffetas gommé. En portant l'huile à l'ébullition dans un pot de terre, en l'enflammant pendant une demi-heure et la faisant bouillir de nouveau après l'avoir éteinte, on obtient une huile qui, par le mélange avec 6 parties de noir de fumée, donne l'encre lithographique.

Propriétés physiques.

Exprimée à froid, l'huile de lin est jaune clair; exprimée à chaud, elle est de couleur plus foncée. Son odeur et sa saveur lui sont particulières.

Densité = 0.9325, d'après Massie.

Viscosité à 15° Réaumur = 9.7.

Solubilité dans 1000 grammes d'alcool absolu = 70 grammes.

Degré de Maumené = 133.

Élévation de température produite par le protochlorure de soufre = 57°.

Point de congélation = 27°,6.

Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° centigrade = 0.649.

Indice de réfraction à + 21° centigrades = 1.4787.
Inactive sur la lumière polarisée.
Point de fusion des acides gras = + 23° centigrades.
Point de solidification des acides gras = + 21°,5.

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet. — Coloration rougeâtre, pas de solidification.
Réactif Diésel. — Coloration vert clair qui brunit rapidement.
Réactif Barbot. — Coloration jaune citron vif qui brunit.
Réactif Heydenreich. — Stries rouge brun, puis le mélange prend une couleur de goudron végétal par agitation.
Réactif Penot. — Tache brun noir très foncé.
Réactif Behrens. — Coloration chocolat foncé.
Réactif Calvert SO^4H^2 de densité = 1.53. — Coloration vert sale.
Réactif Hauchecorne. — Coloration vermillon.
Réactif Massie. — 1re *opération.* Huile : rouge orangé brun, acide non coloré.
— 2e *opération.* Huile : colorée en rouge cerise.
Réactif Brullé. — Coloration orangé.
Indice d'iode = 158.0 (Hübl), 155.2 (Moore), 156.0 (Merckling), 155.2 à 155.9 (Morawski et Demski), 156.23 (Girard).
Indice de brome = 1000 (Levallois).
Indice de Kœttstorfer = 189-195 (Allen).
Indice d'acétyle = 8.5 (Benedikt et Ulzer).

Falsifications et moyens de les déceler.

L'industrie peut avoir à employer des huiles d'une siccativité déterminée, abstraction faite de la provenance; dans ce cas, le procédé Livache permettra de déterminer le pouvoir siccatif d'un échantillon.

Les propriétés physiques et chimiques de cette huile sont caractéristiques; le plus souvent, on constatera, par la recherche du degré de Maumené, de l'indice d'iode ou de l'indice de brome, qu'on a bien affaire à une huile pure. Cependant, le consommateur peut se trouver en présence d'une huile n'ayant subi aucun mélange et qui n'en est pas moins adultérée. Ce fait s'explique par la culture simultanée du lin, de la navette et de la moutarde dans l'Inde, du chènevis et du lin en Russie. On voit par cela que l'huile de chènevis, qui est d'un prix élevé, peut parfaitement adultérer l'huile de lin, dont le prix est plus modeste.

En outre, il est possible de falsifier l'huile de lin :

Par l'huile lourde de houille;
Par l'huile de résine;
Par l'huile de coton;
Par l'huile de colza;
Par l'huile de chènevis;
Par l'huile d'œillette;
Par l'huile de cameline;
Par l'huile de poisson.

Huiles lourdes de houille et huiles de résine. — Ces huiles se retrouvent très facilement par le procédé indiqué au chapitre de l'analyse qualitative.

Huile de coton. — Cette fraude se retrouvera par l'emploi des réactifs Hauchecorne et Brullé, qui donneront des colorations vermillon, puis brun foncé par les réactifs Labiche et Er. Milliau, qui sont, dans ce cas, caractéristiques de l'huile de coton. De plus, les points de fusion et de solidification des acides gras se trouveront plus élevés.

Huile de colza. — Cette huile se distinguera très difficilement, étant donné les propriétés si caractéristiques de l'huile de lin; seul le réactif Barbot, en donnant au

mélange une teinte vermillonnée et une consistance de miel, indiquera la présence de la fraude. On ne conclura que par l'exclusion des autres falsifications.

Huile de chènevis. — Le point de congélation de l'huile restera ici = — 27.6. Les colorations données par les réactifs Barbot et Heydenreich seront mélangées de vert. C'est le procédé Massie, par la coloration rose ou verte de la couche anile, qui indiquera la présence de l'huile de chènevis dans le mélange.

Huile d'œillette. — Cette fraude est encore plus difficile à reconnaître que celle par l'huile de colza, car les réactifs témoignent par l'intensité des colorations en faveur de l'huile de lin. Il est à remarquer que les indices, degré de Maumené, point de congélation, seront peu changés; on ne conclura alors que par exclusion des autres fraudes.

Huile de cameline. — Les réactifs Diésel et Barbot caractériseront cette huile dans l'huile de lin par la coloration vermillonnée qu'ils donneront au mélange, alors que l'huile de lin pure devrait donner une coloration jaune ou verte.

Huile de poisson. — L'action du chlore, qui donnera, dans ce cas, une coloration noirâtre à l'huile de lin, prouvera suffisamment la présence de la fraude. On pourra ajouter à cela l'action de l'acide nitrique à de l'acide sulfurique, qui colore les huiles de poisson en rouge passant au pourpre.

Huile de cameline.

Cette huile s'extrait par expression des graines de cameline cultivée, ou sésame d'Allemagne (*Camelina sativa* ou *Myagrum sativum*, famille des Crucifères). Cette plante, répandue dans nos champs, est cultivée surtout dans le nord de la France pour l'extraction de son huile.

Propriétés physiques.

Cette huile est fluide, jaune clair, d'une odeur rappelant celle des tiges ou des feuilles de choux, de saveur particulière, siccative.

Densité = 0.9259, d'après Massie.
Viscosité = 9.6, à 15° Réaumur.
Solubilité dans 1000 grammes d'alcool absolu = 78 grammes.
Degré de Maumené = 56° centigrades.
Elévation de température par le protochlorure de soufre = 57°.
Point de congélation = — 18°.
Déviation du plan de polarisation = — 2°,3 saccharimétriques.
Point de fusion des acides gras =
Point de solidification des acides gras = presque toujours fluides à la température ordinaire.

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet. — Coloration vermillonnée, pas de solidification.
Réactif Diésel. — Coloration vermillonnée plus accentuée.
Réactif Barbot. — Coloration vermillonnée plus accentuée.
Réactif Heydenreich. — Stries rouges; le mélange devient brun.
Réactif Penot. — Taches jaune brun.
Réactif Behrens. — Coloration chocolat.
Réactif Hauchecorne. — Coloration vermillon.
Réactif Massie. — 1re *opération :* huile rouge cerise; pas de coloration de l'acide.
— 2e *opération :* huile jaune rougeâtre.
Réactif Brullé. — Coloration orangé.
Indice de Hübl = 132.58 (Girard).
Indice de brome = 0.817 (Levallois).

Lorsqu'elle est pure et fraîche, elle brûle avec une flamme vive et éclairante, en ne donnant que peu de fumée; lorsqu'elle est ancienne, elle brûle avec une flamme rouge,

en donnant beaucoup de fumée. Ses propriétés siccatives l'empêchent d'être appliquée à l'éclairage. On l'utilise pour abaisser le point de congélation des huiles à brûler et pour la fabrication des savons mous.

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile de cameline, étant d'un prix peu élevé et d'un usage restreint, ne donne pas lieu à des falsifications. On la trouve, comme je viens de le dire, mélangée aux huiles à brûler : *colza* et *navette*, dont elle se distingue facilement par le point de congélation, par les réactions des procédés Diésel, Barbot, Massie et Brullé, par l'élévation des indices d'iode et de brome.

Huile d'œillette.

L'*huile d'œillette* ou *huile blanche*, ou *huile de pavot de pays*, se retire par expression des graines du pavot somnifère (variété Pavot œillette), *Papaver somniferum* (famille des Papavéracées), ou d'une variété de l'Inde venant de Calcutta, dont l'huile possède à très peu de choses près les propriétés de l'huile d'œillette ordinaire.

Les graines noires du pavot œillette donnent une *huile blanche* provenant de la première expression des graines de choix, une seconde *huile rousse* provenant de la seconde pression ou des graines de choix inférieur, utilisée dans l'industrie.

Propriétés organoleptiques et physiques.

L'huile d'œillette ressemble à l'huile d'olive par son aspect et sa saveur douce agréable; elle est presque incolore ou de couleur jaune d'or, se décolorant rapidement à l'air et sous l'influence de la lumière. Elle est très siccative.

Densité = 0.924 à 15° centigrades (d'après Massie).
Viscosité = 13.6 à 15° Réaumur.
Solubilité dans 1000 grammes d'alcool absolu = 47 grammes.
Degré de Maumené = 86°,4.
Élévation de température produite avec le protochlorure de soufre = 57°.
Point de solidification = — 18°.
Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° centigrade = 0.695.
Indice de réfraction = 1.4775 à + 16° centigrades et 1.4755 à + 21 (Torchon).
Déviation du plan de polarisation = — 0°,7.
Point de fusion des acides gras = 20°,5 et point de solidification à 16°,5 (Hübl).

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet. — Coloration vermillonnée; pas de solidification.
Réactif Barbot. — Coloration chamois pâle ± mil. de jaune; pas de solidification.
Réactif Heydenreich. — Coloration jaune citron qui devient ± verdâtre.
Réactif Penot. — Production d'une tache vert pré à la partie inférieure de la couche d'huile, avec stries brun jaune en suspension.
Réactif Behrens. — Coloration vieux rose ou fleur de pêcher qui brunit.
Réactif Hauchecorne. — Coloration ambrée mélangée de vermillon.
Réactif Massie. — 1re *opération* : coloration de l'huile abricot clair; pas de coloration de l'acide.
Réactif Massie. — 2e *opération* : rouge vif.
Réactif Brullé. — Coloration orangé faible.
Indice d'iode = 136.0 (Hübl), 134.0 (Moore), 130.5 (Merckling), 130.92 (Girard).
Indice de brome = 0.835 (Levallois).
Indice de Hehner = 95.38 (Dietrell et Kressner).
Indice de Kœttstorfer = 194.6 (Valenta).
Indice d'acétyle = 13.1 (Benedikt et Ulzer).

Falsifications et moyens de les déceler.

Le prix relativement bas de cette huile et sa saveur presque nulle en font un objet de consommation rarement falsifié et un produit propre à falsifier nombre d'autres huiles. On peut néanmoins substituer à l'huile blanche de l'huile de coton purifiée, de l'huile de sésame, quelquefois de l'huile d'arachide, qui se reconnaîtra facilement à sa saveur particulière et qu'on pourra, du reste, déterminer au moyen du procédé Renard ou de la recherche de l'indice de brome.

L'huile de sésame possède des réactions de coloration trop sensibles avec les réactifs : Baudouin, acide chlorhydrique sucré; Massie, coloration de l'acide; et Behrens, coloration de l'huile en vert pré, pour qu'on hésite dans sa détermination.

L'huile de coton donne, par l'application des procédés Hauchecorne, Brullé, Er. Milliau et Hirschonn, au chlorure d'or, des réactions tout à fait caractéristiques.

J'ajouterai, pour compléter, qu'on peut avoir recours aux propriétés physiques des huiles pour assurer la preuve de la fraude.

Huile de chènevis.

L'huile de chènevis ou de chanvre est retirée par expression des graines du chanvre cultivé *Cannabis sativa*, famille des Urticées; son commerce, est de peu d'importance et son prix relativement élevé.

Propriétés organoleptiques et physiques.

Elle possède une saveur fade, une odeur désagréable, sa couleur jaune verdâtre quand elle est fraîche devient de plus en plus jaune.

Densité = 0.925.5 à 15° centigrades (Massie).

Viscosité = 9.6 à 15° Réaumur.

Solubilité dans 1000 grammes d'alcool absolu = 53 grammes.

Degré de Maumené = 98° centigrades.

Elévation de température produite par le protochlorure de soufre = 52°5.

Point de congélation = — 27°6.

Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° centigrades = 0.826.

Indice de réfraction = 1.4741 à 16° d'après Torchon.

Déviation du plan de polarisation = — 0°5 saccharimétrique.

Point de fusion des acides gras = + 21° centigrades.

Point de solubilité des acides gras = + 19° centigrades.

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet. — Coloration vermillonnée, pas de solidification.

Réactif Diésel. — Coloration vert clair, qui devient brun orangé.

Réactif Heydenreich. — Coloration vert émeraude qui devient goudron végétal.

Réactif Penot. — Tache brun noir.

Réactif Behrens. — Coloration chocolat qui s'empourpre.

Réactif Calvert. — Acide sulfurique D = 1.53. Coloration vert franc.

Réactif Hauchecorne. — Coloration vermillon.

Réactif Massie. — 1re *opération*: coloration de l'huile, brun rougeâtre, coloration de l'acide en rose ou vert suivant l'âge de l'huile.

Réactif Massie: 2e *opération* : coloration brun rougeâtre.

Indice d'iode = 143.0 (Hübl) 122.2 à 125.2 (Morawski et Demski) 127.10 (Girard).

Indice de brome = 0.786 (Girard).

Indice de Kœttstorfer = 193.1 (Valenta).

Indice d'acétyle = 7.6 (Benedikt et Ulzer).

Falsifications et moyens de les déceler.

Cette huile étant peu employée est peu falsifiée ; le plus souvent on lui ajoute de l'huile de lin colorée par des tourteaux ou de l'indigo. La présence de l'huile de lin sera très facilement découverte, à cause des réactions très prononcées de celle-ci, de son degré de Maumené plus élevé, des indices de brome et d'iode plus élevés aussi, et par la constance du point de congélation. Si on avait affaire à des fraudes provenant de l'huile de coton, ou de l'huile d'œillette, on retrouverait facilement la première par les réactifs Hauchecorne, Brullé, Labiche, Milliau, et Hirschonn. L'huile d'œillette serait découverte par le réactif de Massie, l'abaissement faible du point de congélation et du degré de Maumené ; on ne conclura néanmoins à cette falsification que par exclusion des autres.

Huile de noix.

L'huile de noix est extraite de la noix royale fruit du *juglans regia*, famille des Juglandées. Les amandes séparées de la coque et mondées donnent par première pression une huile vierge qui sert aux usages alimentaires. Le tourteau subit une seconde pression après mélange avec de l'eau bouillante, il donne une huile dite *tirée à feu*, qui sert principalement dans les arts.

Propriétés organoleptiques et physiques.

L'huile vierge est fluide, de couleur jaune peu prononcée, d'une odeur faible et d'une saveur de noix. L'huile tirée à feu est verdâtre, caustique et très siccative.

Densité = 0.926 à 15° centigrades (Massie).

Viscosité = 9.7 à 15° Réaumur.

Solubilité dans 1000 grammes d'alcool absolu = 44 grammes.

Point de congélation = encore liquide à — 28° centigrades.

Degré de Maumené = 101° centigrades.

Elévation de température produite par le protochlorure de soufre = 44°.

Correction à faire subir à la densité pour une variation de température à 1° centigrade = 0.739.

Indice de réfraction = 1.4775 à + 16° et 1.4751 à + 21° centigrades (Torchon).

Déviation du plan de polarisation = inactive.

Point de fusion des acides gras et point de solubilité des acides gras = presque toujours fluides à la température ordinaire.

Propriétés chimiques.

Réactif Poutet et réactif Barbot. — Coloration vermillonnée, pas de solification.

Réactif Diésel. — Coloration vermillonnée.

Réactif Heydenreich. — Stries brunes.

Réactif Penot. — Il se forme une tache verte à la partie inférieure de la couche huileuse, avec stries brunes.

Réactif Behrens. — Coloration vermillon qui brunit.

Réactif Hauchecorne et Brullé. — Coloration vermillon.

Réactif Massie. — 1re *opération* : coloration de l'huile, rouge orangé, pas de coloration de l'acide.

Réactif Massie. — 2e *opération* : Coloration de l'huile, jaune orangé.

Indice d'iode = 143.0 (Hübl), 145.7 (Hasura), 144.51 (Girard).

Indice de brome = 0.737 (Girard).

Indice de Kœttstorfer = 196 (Valenta).

Indice d'acétyle 7.5 (Benedikt et Ulzer).

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile de noix comestible est d'un prix élevé qui permet les fraudes:

Par l'huile de coton;
Par l'huile de sésame;
Par l'huile d'œillette;
Par l'huile d'arachide;
Par l'huile d'abricot.

L'huile destinée à l'industrie peut être falsifiée par l'huile de lin.

Huile de coton. — Sa présence sera démontrée par les réactifs de Hauchecorne, Brullé, qui tous deux donneront une coloration vermillon, puis brun noir, par les réactifs Milliau, Labiche et Hirschonn, tous trois caractéristiques de l'huile de coton. Les points de fusion et de solidification de ses acides gras, son point de congélation à 12° ajouteront encore à la certitude du résultat.

Huile de sésame. — Cette huile se reconnaîtra facilement dans l'huile de noix par ses réactifs particuliers, Baudouin, Behrens, Massie, coloration de l'acide par l'abaissement du degré de Maumené, de l'indice d'iode et de l'indice de brome, par l'élévation du point de congélation de l'huile.

Huile d'œillette. — Le réactif Massie de 2 opérations donnera au mélange une coloration rouge, qui indiquera la pureté de cette huile. Le degré de Maumené et l'indice d'iode seront abaissés; le point de congélation de l'huile sensiblement diminé, et l'indice de brome élevé.

Huile d'arachide. — Cette fraude sera reconnue par un abaissement considérable du degré de Maumené, par le point de congélation de l'huile qui sera relevé. Il suffira de prendre l'indice de brome pour être convaincu du résultat, auquel on peut ajouter la recherche de l'acide arachidique par le procédé Renard.

Huile d'abricot. — Ici encore le degré de Maumené sera très abaissé, mais le point de congélation de l'huile restera le même; les indices de brome et d'iode seront abaissés; les acides gras de l'huile de noix toujours liquide à la température ordinaire seront solidifiés, les points de solidification et de fusion des acides gras de l'huile d'abricot étant point de fusion = 33°, point de solidification = 31°. Enfin, le réactif Nicklès, cité à l'étude particulière de l'huile d'abricot, assurera qu'on est en présence d'une falsification.

CONCLUSION.

Les méthodes connues pour l'analyse des huiles grasses végétales permettent:

1° De déterminer une huile supposée pure;
2° De reconnaître la pureté d'une huile donnée;
3° De démontrer la présence de fraudes dues à l'acide oléique, à la résine, aux huiles lourdes de houille, aux huiles de poisson et à l'huile de résine.
4° De déterminer qualitativement et quantitativement les composants d'un mélange d'huiles végétales fait dans des conditions normales, c'est-à-dire comprenant deux, trois ou quatre sortes d'huiles ou plus.

Malgré tous les travaux publiés sur cette question, le dernier mot est loin d'être dit; néanmoins, on le voit, nous sommes en possession de méthodes sérieuses et concluantes pour rechercher les falsifications des huiles grasses végétales.

SUR LA FABRICATION DE L'AMMONIAQUE

Par M. Ludwig Mond.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, juillet 1889, p. 505.)

[Au congrès annuel de la *Society of Chemical Industry*, tenu à Londres le 10 juillet dernier, le président de cette société, M. Ludwig Mond, a lu un très intéressant mémoire dans lequel il passe en revue tous les procédés proposés à différentes époques pour fabriquer industriellement de l'ammoniaque, et décrit les expériences qu'il a faites dans le but de résoudre cet important problème. Nous croyons utile de donner à nos lecteurs la traduction de ce travail de l'éminent président de la Société anglaise.]

Au congrès d'inauguration de notre Société, tenu, il y a huit ans, à Londres, j'avais l'honneur de lire un mémoire sur les « Lois relatives aux brevets d'invention », où je disais ceci :

« La science nous apprend combien nous sommes loin de réaliser nos projets industriels avec une dépense de force qui s'approche tant soit peu de la théorie. La science nous dit également dans quel sens doivent tendre nos efforts pour arriver à des améliorations. Je pourrais dire que nous sommes à la veille de créer la science des inventions, c'est-à-dire la théorie du développement des méthodes scientifiques pour la résolution des problèmes industriels. »

Comme exemple d'une application de recherche méthodique à un problème industriel, je me propose aujourd'hui de vous rapporter mes travaux datant de bien longtemps et relatifs à la mise en pratique de nouveaux procédés pour la fabrication industrielle de l'ammoniaque.

Les recherches classiques de Lawes et Gilbert, qui prouvèrent, en opposition avec l'opinion de Liebig, que l'ammoniaque est un engrais très précieux qui permet d'augmenter largement le rendement de nos champs et de nourrir ainsi, sur la même aire, un nombre beaucoup plus grand d'habitants, ces recherches mirent en évidence l'importance capitale de ce produit, surtout pour l'ancien monde avec sa population surabondante et son sol épuisé.

Pendant bien des années, l'Europe payait à l'Amérique du Sud des millions de livres pour l'ammoniaque en forme de guano, et, depuis que le guano n'existe plus pratiquement, elle lui achète à prix élevé le nitrate de soude qui rend les mêmes services que l'ammoniaque. Au cours de l'année dernière, l'Amérique du Sud a exporté 750,000 tonnes de nitrate de soude, dont 650,000 tonnes, représentant une valeur de non moins de 6,500,000 livres (162,500,000 francs), ont été importées en Europe.

Épargner à l'Europe cette immense dépense, nous rendre indépendants d'un pays très éloigné en ce qui concerne la fourniture d'un produit sur lequel repose la prospérité de notre agriculture, c'est là certes un des plus importants problèmes que notre science ait à résoudre.

Plus de cent ans s'écoulèrent depuis que Berthollet avait démontré que l'ammoniaque se compose d'azote et d'hydrogène, — deux éléments que nous pouvons avoir en abondance, — et d'innombrables tentatives furent faites pendant ce siècle en vue de produire cette précieuse substance en combinant directement ou indirectement ces deux éléments.

Il est connu depuis longtemps que nous sommes en possession de trois sources abondantes d'azote :

1° La matière d'origine animale;

2° La matière d'origine végétale;

3° L'atmosphère qui contient jusqu'à 79 pour 100 d'azote non combiné.

Dans les temps anciens, l'ammoniaque s'obtenait principalement par la distillation de la matière animale; primitivement, en Egypte, on employait à cet effet la fiente des

chameaux; plus tard, on commença à la fabriquer en distillant de l'urine, des os, des cornes, etc. La quantité d'ammoniaque ainsi obtenue était très petite et le coût du produit était très élevé. L'introduction du gaz de houille comme moyen d'éclairage nous donna une source considérable d'ammoniaque comme produit accessoire de la fabrication du gaz d'éclairage, et, jusqu'à récemment, tous les efforts pratiques en vue d'augmenter la quantité de ce produit étaient concentrés sur les meilleurs modes de collecter et d'utiliser l'ammoniaque ainsi obtenue.

L'immense développement de l'industrie du gaz d'éclairage nous a mis ainsi en possession d'une très grande quantité de sulfate d'ammoniaque qui atteint annuellement, en Europe, le chiffre de 140,000 tonnes. Cette quantité a récemment été augmentée par la distillation des schistes, par l'introduction des fours fermés pour la fabrication du coke et par la condensation de l'ammoniaque contenue dans les gaz des hauts fourneaux.

Mais toutes ces sources n'ajoutent que 40,000 tonnes de sulfate d'ammoniaque par an, ce qui porte la production annuelle de ce sel à 180,000 tonnes, dont 120,000 tonnes se produisent en Angleterre, qui reçoit, en outre, pour faire face aux exigences de son agriculture, 650,000 tonnes de nitrate de soude équivalentes à 500,000 tonnes de sulfate d'ammoniaque.

Bien des procédés ont, à différentes époques, été proposés pour créer de nouvelles sources d'ammoniaque. La distillation de la tourbe, qui contient jusqu'à 3 pour 100 d'azote, a reçu beaucoup d'attention, et de nombreux inventeurs ont cherché à produire de l'ammoniaque avec l'azote de l'air; mais aucun de ces procédés n'a obtenu un succès pratique.

Mon attention a été appelée sur cette question dès le début de ma carrière. Déjà, en 1861, j'avais entrepris des expériences en vue d'utiliser, pour la production de l'ammoniaque, les débris de cuirs, matériaux à la fois abondants et très riches en azote, contenant de 12 à 15 pour 100 de cet élément. La distillation des débris de cuir dans des cornues de fer fournissait, à l'état d'ammoniaque, la moitié environ de l'azote contenu dans les matériaux. La distillation sur de l'hydrate de chaux n'augmentait ce rendement que de 1 à 1.5 pour 100. Ce résultat pouvait considérablement être amélioré en distillant, sur de l'hydrate de chaux, le charbon qui restait dans les cornues et contenait de 6 à 8 pour 100 d'azote. Mais cette opération était très lente et le rendement total en ammoniaque restait toujours bien au-dessous du rendement théorique, de telle sorte que je suis arrivé à la conclusion qu'il était plus rationnel d'utiliser les débris de cuir réduits en poudre, en les mélangeant directement à d'autres engrais.

Quelques années plus tard, j'ai eu à m'occuper d'une grande fabrique de charbon animal, où le sulfate d'ammoniaque s'obtenait comme sous-produit. Ici, j'ai encore une fois constaté le fait que le rendement en ammoniaque ne correspondait guère à la quantité d'azote contenue dans les matériaux bruts. Le charbon qui restait dans les cornues contenait encore la moitié environ de l'azote en présence dans les os employés.

A partir de cette époque, j'ai, pendant nombre d'années, consacré tout mon temps à la fabrication de la soude, et ce n'est qu'en 1879 que j'ai repris l'étude de la question de l'ammoniaque. J'ai décidé de soumettre à une investigation approfondie les différents procédés qui avaient été proposés pour produire de l'ammoniaque avec l'azote de l'air, et j'ai engagé M. Joseph Hawliczek à conduire la partie expérimentale de cette recherche.

Ces procédés peuvent être divisés en trois classes :

1° Procédés qui proposent de combiner de l'hydrogène naissant à de l'azote, à des températures élevées ou par l'électricité, avec ou sans l'intervention des gaz acides;

2° Procédés basés sur la production des azotures et leur décomposition subséquente par l'action de l'hydrogène ou de la vapeur;

Et 3° Procédés basés sur la formation des cyanures et leur décomposition par la vapeur.

Nous commençons par l'examen des procédés dans lesquels on fait agir un mélange de vapeur et d'azote ou un mélange de vapeur et d'air sur du coke incandescent, soit

en présence de la chaux, de la baryte ou d'un alcali, soit en présence de l'acide chlorhydrique.

Un grand nombre de procédés appartenant à cette classe ont été brevetés à différentes époques, et il est incontestable que, par ces procédés, on pouvait obtenir de l'ammoniaque. Mais, comme je savais que le coke contenait une quantité considérable, — souvent jusqu'à 1.5 pour 100 — d'azote, qui pouvait bien être la source de l'ammoniaque obtenue, j'ai décidé de conduire mes expériences de façon à établir si l'ammoniaque obtenue provenait du coke ou de l'azote atmosphérique, ou de toutes les deux sources.

Dans ce but, nous avons fait, à côté de chaque expérience avec un mélange d'azote ou d'air et de vapeur, une autre expérience avec la vapeur seule, en évitant soigneusement l'entrée de l'azote dans l'appareil. Un très grand nombre d'expériences effectuées à des températures déterminées avec le plus grand soin et comprises entre 500 et 1200° centigrades nous ont toutes amené à la conclusion que la présence ou l'absence de l'azote n'exerçait aucune influence sur les quantités d'ammoniaque obtenues, et que, par conséquent, celle-ci provenait exclusivement de l'azote contenu dans le coke.

D'autre part, en déterminant soigneusement l'azote dans le coke employé, nous avons trouvé que la quantité d'ammoniaque que nous avons obtenue en brûlant le coke dans un courant d'azote et de vapeur, correspondait à peu près à l'azote total du coke, en sorte que, plus tard, pour doser l'azote contenu dans le coke, nous brûlions simplement celui-ci dans un courant de vapeur.

Nous avons également étudié le procédé proposé par Hugo Fleck, d'après lequel l'ammoniaque s'obtient en faisant passer un mélange d'oxyde de carbone, de vapeur et d'azote sur de la chaux chauffée au rouge. L'auteur de ce procédé affirmait que, dans l'action de ce mélange sur la chaux au rouge, l'hydrogène naissant se formait à une température inférieure à la température de dissociation de l'ammoniaque, et que, pour cette raison, il a réussi là où d'autres ont échoué.

Nous avons trouvé qu'une quantité considérable d'hydrogène s'obtenait à des températures qui n'excédaient pas 350°, et que la réaction était à peu près complète vers 500° centigrades. Mais, quoique nous ayons fait plusieurs expériences à des températures différentes, nous n'avons jamais obtenu trace d'ammoniaque par ce procédé.

Dans les procédés appartenant à la deuxième classe et basés sur la formation d'azotures et leur décomposition subséquente par la vapeur d'eau, les inventeurs se sont surtout attachés à utiliser l'azoture de bore et l'azoture de titanium. L'azoture de bore, qui s'obtient en traitant l'acide borique par du charbon en présence de l'azote, régénère, sous l'action de la vapeur, l'acide borique et fournit à l'état d'ammoniaque la totalité de son azote. Mais la température élevée qui est nécessaire pour la formation de l'azoture et la volatilité de l'acide borique dans un courant de vapeur rendent impossible l'utilisation industrielle de ce procédé.

Un meilleur sort semblait être réservé à un autre procédé breveté par M. Tessier du Mothay, qui a proposé de mettre en contact avec de l'azoture de titanium un mélange d'azote et d'hydrogène, et de produire ainsi de l'ammoniaque dans une opération continue. Le titanium est actuellement le seul élément dont on connaisse plusieurs combinaisons avec l'azote. Les composés supérieurs, soumis à l'action de l'hydrogène à la température élevée, fournissent de l'ammoniaque et de l'azoture de titanium. Mais, dans nos expériences, ce dernier n'absorbait point d'azote pour régénérer l'azoture supérieur, quelles que fussent les conditions dans lesquelles nous nous placions. Cela explique le fait qu'en faisant passer un courant d'hydrogène et d'azote sur l'azoture supérieur, nous avons obtenu une quantité d'ammoniaque qui correspondait à celle que l'azoture devait fournir avec l'hydrogène, mais que la formation ultérieure d'ammoniaque a complètement cessé. Nous n'avons donc pas réussi, dans ce cas, à mettre en action l'azote de l'air.

Au contraire, en essayant la troisième classe de procédés basés sur la formation de cyanures, nous avons trouvé, dès le début de nos expériences, que l'azote atmosphérique pouvait aisément être combiné. Plusieurs expériences ont démontré que le cyanure de

baryum se formait beaucoup plus facilement que tous les autres cyanures. En conséquence, nous nous sommes attachés à étudier à fond le procédé, proposé par MM. Marguerite et Sourdeval, pour fabriquer de l'ammoniaque à l'aide du cyanure de baryum. Ce procédé consiste à chauffer un mélange de carbonate de baryte et de charbon en présence d'azote, et à traiter subséquemment par la vapeur le cyanure de baryum formé, qui fournit, dans ces conditions, de l'ammoniaque, et régénère le carbonate de baryum. La grande difficulté de ce procédé, c'est que le carbonate de baryum fond aux températures élevées et attaque puissamment les parois en terre réfractaire du fourneau.

Nous avons trouvé que cette difficulté pouvait être surmontée en mélangeant le carbonate de baryum avec une quantité suffisante de charbon et une petite quantité de brai. On prépare des boules, avec ce mélange, qui ne sont plus fusibles aux températures élevées, en sorte qu'elles peuvent être traitées dans un appareil continu, dans lequel les briquettes peuvent être introduites par le haut, et, après le traitement, retirées par le bas.

Nous avons constaté que la formation des cyanures exigeait une température d'au moins 1200° centigrades et s'effectuait plus facilement à 1400°, — températures qui, bien que difficiles à atteindre, sont réalisables en pratique. Nous avons obtenu sans difficulté un produit contenant 30 pour 100 de cyanure de baryum, ce qui correspondait à la transformation en cyanure de 40 pour 100 du carbonate de baryte employé.

Mais nous avons trouvé que le cyanure de baryum, exposé à l'air à la température dépassant 300°, se décomposait avec régénération de carbonate de baryte, de telle sorte qu'il est absolument nécessaire de le laisser refroidir à cette température avant de l'exposer à l'air, fait d'une grande importance qui est jusqu'ici resté inaperçu.

La production de l'ammoniaque et la régénération du carbonate de baryte par l'action de la vapeur sur le cyanure de baryum n'offrent pas de difficulté, et, si la température n'excède pas 500°, le rendement est presque quantitatif. Le carbonate de baryte régénéré agit mieux que la witherite moulue, employée au début de l'opération, et, si l'on a le soin de ne pas introduire d'impuretés dans le mélange avec le brai employé à refaire les briquettes et à remplacer la petite quantité de carbone consumé dans chaque opération, je ne vois pas pourquoi le carbonate ne pourrait pas agir pendant un espace de temps assez long.

Le cyanure de baryum n'est pas attaqué par l'oxyde de carbone, mais l'anhydride carbonique le détruit à des températures élevées, de telle sorte qu'il est impossible de le préparer en chauffant directement les briquettes dans une flamme exempte d'oxygène, mais contenant de l'anhydride carbonique. L'opération doit donc être conduite en vaisseaux clos, et, à cet effet, j'ai imaginé l'appareil suivant :

Des cornues de grès à parois minces sont placées verticalement dans un fourneau, de façon qu'elles traversent la voûte de celui-ci. Elles viennent se joindre par le bas à des cornues en fonte de mêmes dimensions et sont munies aux sommets d'ouvertures en fonte par lesquelles on introduit le mélange de carbonate de baryte et de brai. Dans les cornues en fonte, les matériaux se refroidissent jusqu'à la température nécessaire par radiation et par l'action de l'azote froid qui entre par le bas. La partie des cornues était arrangée de façon à permettre d'en retirer de temps en temps de petites quantités de matériaux, pendant que des matériaux frais étaient, dans les mêmes proportions, introduits par le haut. Comme source d'azote, je me suis servi du gaz qui se dégage des carbonateurs employés dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque. La formation du cyanure de baryum par le carbonate de baryte, le charbon et l'azote, absorbe une grande quantité de chaleur — non moins de 97,000 calories par équivalent de cyanure formé — qui doit être transmise par les parois des cornues. Pour cette raison, j'ai cru nécessaire d'employer des cornues à parois très minces, mais je n'ai pas pu obtenir cette sorte de cornues qui résistassent aux températures élevées que comporte ce procédé, et j'ai abandonné ces expériences. A cette époque, je ne connaissais pas encore l'excellente qualité des cornues de grès employées dans les fabriques de zinc et que j'ai eu depuis l'occasion d'apprécier dans d'autres expériences. Je ne doute

pas qu'avec ce genre de cornues la production des cyanures, d'après le procédé en question, ne puisse être sans difficultés menée à bonne fin.

Je crois que ce procédé sera avantageux pour la fabrication des produits cyanogénés qui, fabriqués à meilleur marché, peuvent jouer un rôle important dans la synthèse organique, dans l'extraction des métaux nobles, et, peut-être, dans d'autres opérations chimiques et métallurgiques.

Le procédé de M. Tessier du Mothay offre certainement aussi la solution du problème de l'obtention de l'ammoniaque avec l'azote de l'atmosphère; mais quant à savoir si cette opération peut être conduite avec des résultats satisfaisants au point de vue industriel, c'est là une question à laquelle je ne puis répondre à présent, attendu que je ne suis pas parvenu à établir toutes les données des calculs à faire.

Je suis d'autant moins sûr à cet égard que, dans le cours de mes recherches, j'ai trouvé un moyen de produire de l'ammoniaque à bas prix et en grande abondance, en mettant à profit la grande provision d'azote combiné que nous possédons dans nos champs de houille.

Parmi les procédés que nous avons étudiés pour obtenir de l'ammoniaque avec l'azote atmosphérique, il en est un, apparemment très simple, qui a été breveté par MM. Niekman et Thompson. Ces messieurs affirment qu'en faisant passer de l'air et de la vapeur à travers une couche profonde de houille en incandescence, l'azote de l'air se transforme, jusqu'à un certain point, en ammoniaque. En cherchant à vérifier cette assertion, nous avons trouvé que le procédé de MM. Niekman et Thompson fournissait bien une quantité considérable d'ammoniaque; mais quand nous avons brûlé, dans un tube chauffé extérieurement, même quantité de houille à une température modérée, en présence de la vapeur seule, nous avons obtenu deux fois la quantité d'ammoniaque qu'elle a fourni étant brûlée par un mélange de vapeur et d'air. Cela prouve que, dans ce cas, comme dans tous les autres cas analogues, la source de l'ammoniaque n'est autre que l'azote contenu dans la houille. Mais la quantité d'ammoniaque obtenue était tellement grande que je me suis décidé à étudier à fond ce procédé et à faire les expériences sur une échelle demi-industrielle, pour être à même de juger s'il pouvait fournir des résultats pratiques et économiques.

Je suis arrivé à la conclusion que la combustion de la houille par la vapeur seule, à des températures inférieures à la température de dissociation de l'ammoniaque, ne saurait être considérée comme un procédé économique, parce qu'elle implique l'emploi d'appareils chauffés extérieurement, très compliqués et coûteux, à raison de l'immense quantité de matériaux bruts à traiter pour l'obtention d'une petite quantité d'ammoniaque.

D'autre part, si la houille pouvait être brûlée dans des générateurs à gaz par un mélange d'air et de vapeur, les appareils, ainsi que l'opération, seraient très simples et peu coûteux; le gaz obtenu pourrait être utilisé de la même façon que le gaz de générateur ordinaire et payerait en grande partie le coût de la houille employée dans l'opération.

J'ai donc fait construire des générateurs et des appareils à absorption de différents systèmes et ai fait des expériences pendant nombre d'années. Ces expériences ont été dirigées par M. G.-K. Beckett, par M. le docteur Carl Markel, et, pendant les dernières quatre années, par M. le docteur Adolf Stolb, au zèle et à l'énergie desquels je dois le succès que j'ai obtenu. L'objet de ces expériences était la détermination des conditions les plus favorables à l'application industrielle de ce procédé, favorables au point de vue des frais de production et des frais d'établissement. Les frais de production sont principalement déterminés par le rendement en ammoniaque, les dépenses restant les mêmes, que la quantité d'ammoniaque obtenue soit grande ou petite. La seule autre dépense dont on ait à tenir compte, c'est la production de la vapeur. Nous avons trouvé que le rendement en ammoniaque variait avec la température à laquelle marchait l'opération, et qu'il atteignait le maximum quand le générateur travaillait à une température aussi basse qu'il était compatible avec une bonne combustion de la houille.

A son tour, la température variait avec la quantité de vapeur introduite dans le générateur; elle diminuait à mesure que la quantité de vapeur augmentait.

Nous avons obtenu les meilleurs résultats pratiques en employant environ deux tonnes de vapeur pour chaque tonne de houille consommée. Nous avons essayé différentes sortes de combustibles, et, dans tous les cas, la différence entre la teneur en azote (qui variait de 1.2 à 1.6 pour 100) et le rendement en ammoniaque des différents combustibles n'était pas grande. En employant la quantité de vapeur indiquée plus haut, nous avons récupéré en forme d'ammoniaque à peu près la moitié de l'azote contenu dans le combustible, ce qui représentait un rendement moyen de 0.8 pour 100 ou de 32 kilos de sulfate d'ammoniaque par tonne de combustible.

Pour obtenir des résultats réguliers, nous avons trouvé nécessaire d'avoir, dans les générateurs, une couche profonde de combustible, en sorte que les légères irrégularités de l'opération n'affectent pas le résultat.

La quantité de vapeur nécessaire pour obtenir un bon rendement en ammoniaque était assez considérable et rendait le procédé tout entier trop coûteux. Le tiers seulement de cette quantité de vapeur se décompose dans son passage à travers le générateur, et les deux autres tiers sont mélangés aux gaz qui sortent du générateur. En conséquence, j'ai cherché à découvrir un moyen d'utiliser cette vapeur en la renvoyant dans le générateur, et de récupérer la chaleur perdue des gaz (qui quittent les générateurs à une température de 450 à 500°) pour la production de la vapeur nécessaire à l'opération. Les difficultés que j'ai rencontrées dans cette voie, ainsi que dans mes tentatives de recouvrer d'une façon simple la petite quantité d'ammoniaque contenue dans l'immense volume de gaz, étaient très grandes. Une tonne de houille nous fournit 160,000 pieds cubes de gaz sec à 0° et à la pression atmosphérique. La vapeur mélangée à ce gaz à la sortie du générateur vient y ajouter encore 80,000 pieds cubes et la chaleur latente de cette grande quantité de vapeur rend le problème encore plus difficile à résoudre. Ici, il était pratiquement impossible d'avoir recours à ce système de refroidissement que nous avons adopté pour les gaz des hauts fourneaux, exempts de vapeur, système de refroidissement basé principalement sur l'action réfrigérante des parois métalliques des appareils. Après bien des essais, j'ai réussi à résoudre le problème comme il suit :

Les gaz sortant des générateurs sont amenés dans une chambre rectangulaire partiellement remplie d'eau. Des batteurs mécaniques réduisent l'eau en une poussière fine de façon à en remplir la chambre tout entière. L'eau devient chaude et s'évapore en partie; les gaz y abandonnent la suie et l'ammoniaque fixe. De cette façon, l'eau se charge jusqu'à un certain point de sels ammoniacaux qui sont régulièrement retirés de la chambre et distillés sur de la chaux pour recouvrer l'ammoniaque. La chambre est munie d'une ouverture par laquelle on retire de temps en temps le goudron qui s'y condense. De cette chambre, les gaz, maintenant refroidis à 100° environ et chargés de vapeur, passent à travers un scrubber rempli de briques perforées, dans lequel l'ammoniaque est absorbée par de l'acide sulfurique. Nous employons dans cette opération une solution concentrée de sulfate d'ammoniaque contenant 36 à 38 pour 100 de sel et additionnée d'une petite quantité d'acide sulfurique, de telle sorte que le liquide sortant du scrubber ne contient que 2.5 pour 100 environ d'acide libre. Si le liquide contient une plus grande quantité d'acide, il agit sur le goudron avec formation d'une solution noire. Le liquide qui s'écoule du scrubber passe à travers un séparateur dans lequel le sulfate d'ammoniaque est séparé d'avec le goudron. La plus grande portion du liquide clair, additionné d'une nouvelle quantité d'acide, est de nouveau amenée dans le scrubber. Une certaine quantité de ce liquide, après traitement par une petite quantité d'huiles de goudron lourdes, qui s'emparent des matières goudronneuses que le liquide tient en solution, est évaporée dans des vases coniques doublés de plomb et munis de serpentins en plomb traversés par un courant de vapeur. Ces vases sont maintenus pleins par l'addition de nouvelles portions de liquide, jusqu'à ce que la masse qu'ils contiennent devienne épaisse. Celle-ci est jetée alors sur une passoire et fournit, après lavage avec une petite quantité d'eau, du sulfate d'ammoniaque de très

bonne qualité. La liqueur mère qui contient tout l'acide libre est de nouveau amenée dans le scrubber. En entrant dans ce scrubber, le gaz ne contient que 0.13 pour 100 en volume d'ammoniaque ; à la sortie, il contient à peine le dixième de cette quantité. La température est à ce moment de 80°, et il est complètement chargé d'humidité, en sorte qu'aucune condensation d'eau ne s'est produite dans le scrubber. Le gaz passe ensuite dans un autre scrubber rempli de blocs de bois perforés. Il rencontre dans celui-ci un courant d'eau froide qui condense la vapeur; l'eau elle-même s'échauffe par là à 78° environ. Dans ce scrubber le gaz se refroidit de 40° à 50° et est de là amené dans le gazomètre. L'eau chaude obtenue dans le second scrubber est amenée dans un vaisseau convenablement arrangé, où elle laisse déposer le goudron qu'elle contient, et de là dans un troisième scrubber où elle rencontre un courant d'air froid insufflé au moyen d'un souffleur Root. L'air qui s'échauffe à environ 76° dans son passage sur l'eau chaude et se charge d'humidité, est insufflé dans le générateur et sert à la combustion de la houille. L'eau sortant du troisième scrubber est assez froide pour être amenée dans le second. La même quantité d'eau est ainsi employée constamment pour condenser la vapeur d'eau dans un scrubber et la transmettre à l'air dans l'autre. De cette façon, nous recouvrons et ramenons dans le générateur les deux tiers de la vapeur qui y a été primitivement introduite, en sorte que nous n'avons à ajouter à l'air, déjà chargé d'humidité, qu'une quantité additionnelle de vapeur qui représente le tiers de la quantité totale nécessaire pour l'opération. Cette quantité additionnelle de vapeur qui constitue 0.6 pour 100 par tonne de combustible consumé, nous est fournie par les machines motrices, les pompes, etc., employées dans l'opération.

Les générateurs de gaz que je préfère d'employer affectent la forme rectangulaire, ce qui permet d'en mettre plusieurs en une rangée. Ils ont six pieds de largeur sur 12 pieds de profondeur. La partie supérieure du générateur est munie à l'intérieur d'une paroi en maçonnerie qui se rétrécit coniquement vers le milieu et repose sur des plaques horizontales en fonte. L'air entre au-dessous de ce cône dont l'ouverture donne passage aux cendres. Le bas du générateur est fermé par une nappe d'eau suffisamment épaisse pour supporter la pression sous laquelle l'air entre dans le générateur. Les cendres tombent dans l'eau et en sont retirées de temps en temps de façon que l'air ne pénètre pas à l'intérieur du générateur.

Le haut du générateur est percé de trois trous dont celui du milieu est muni d'un tube à dégagement et les deux autres servent à introduire le combustible dans l'appareil.

Le combustible que nous employons est un poussier ordinaire qui contient en moyenne 33.5 pour 100 de matière volatile, y compris l'eau, 11.5 pour 100 de cendres et 55 pour 100 de carbone non volatil.

Les cendres que nous retirons du générateur contiennent en moyenne 33 pour 100 de carbone. Nous recouvrons la moitié environ de cette quantité par criblage ou triage. La quantité de charbon non consumé qui se perd dans les cendres ne dépasse ainsi que de 3 à 4 pour 100 en poids du combustible employé.

Le gaz que nous obtenons contient à l'état sec en moyenne 15 pour 100 d'anhydride carbonique, 10 pour 100 d'oxyde de carbone, 23 pour 100 d'hydrogène, 3 pour 100 d'hydrocarbures et 49 pour 100 d'azote.

La valeur calorique de ce gaz représente environ 73 pour 100 de celle du combustible employé; mais en employant ce gaz pour le chauffage, nous utilisons la chaleur qu'il peut fournir beaucoup mieux que celle que donnerait le combustible, attendu que nous pouvons complètement le brûler avec la quantité théorique d'air, de telle sorte que les produits de combustion ne renferment plus de 1 à 2 pour 100 d'oxygène libre. Par conséquent, la chaleur qui s'échappe par la cheminée est moins grande que dans le cas où le combustible est consumé directement, et nous arrivons à évaporer, au moyen de ce gaz, 85 pour 100 de la quantité d'eau que nous pourrions évaporer par la combustion directe de la houille. Mais nous devons employer une certaine quantité de vapeur dans les générateurs pour évaporer le sulfate d'ammoniaque, et cette

quantité doit être soustraite à la quantité totale de vapeur qui peut être produite par le gaz, si l'on veut déterminer la quantité de vapeur disponible qu'il peut fournir. Comme il a été dit plus haut, la combustion dans les générateurs exige 0.6 tonne de vapeur, et l'évaporation du sulfate, 0.1 tonne de vapeur, soit 0.7 tonne par tonne de combustible. Le gaz produit par une tonne de combustible évapore 5.8 tonnes d'eau dans de bonnes chaudières opérant aux taux d'évaporation de 50 à 55 tonnes par 24 heures sous pression de 90 livres. En défalquant de ce nombre les 0.7 tonnes de vapeur nécessaires à l'opération, la quantité de vapeur disponible produite par le gaz d'une tonne de combustible s'exprime par le nombre 5.1 tonnes, qui représente 75 pour 100 de la vapeur que peut fournir le même combustible dans des conditions ordinaires de combustion.

En outre du gaz, le combustible nous fournit 3 pour 100 environ de goudron. Ce goudron est très épais, et sa valeur commerciale n'est pas grande. Il contient seulement 4 pour 100 d'huiles volatiles au-dessous de 200°, et 38 pour 100 d'huiles à point d'ébullition plus haut, composées principalement par la créosote très semblable à celle retirée des gaz des hauts fourneaux et par de très petites quantités d'anthracène et de paraffine.

Je n'ai pas essayé d'utiliser le goudron autrement que pour le chauffage. Il évapore environ deux fois autant d'eau que son poids de O, et son effet calorique porte le nombre donné plus haut à 80 pour 100 de l'effet calorique du combustible employé dans les générateurs. La perte résultant de la gazéification du combustible pour en recouvrer l'ammoniaque s'élève donc à 20 pour 100 du combustible employé. Cela veut dire que là où on a à brûler actuellement 100 tonnes de combustible, il faudrait en employer 125 tonnes dans les générateurs pour obtenir une quantité d'ammoniaque égale à la moitié environ de l'azote qu'il contient.

Notre rendement actuel en ammoniaque s'élevant en moyenne à 32 kilos par tonne de combustible, 125 tonnes fourniraient 4 tonnes de sulfate d'ammoniaque. Nous consumons ainsi 6,25 tonnes de combustible pour chaque tonne de sulfate obtenu, ou à peu près la même quantité qui est employée à produire une tonne de soude par le procédé Leblanc — un produit dont la valeur est moitié grande comme celle du sulfate d'ammoniaque. Aux prix actuels à Northwich, ce combustible représente une valeur de 35 shillings (44 fr.). Si nous y ajoutons l'excédent de frais nécessités par l'augmentation de la main-d'œuvre, par l'emploi de l'acide sulfurique, etc., — excédent sur le coût de combustible brûlé dans des fours ordinaires, — nous arrivons à un total de 4 livres 10 shellings à 5 livres (112 à 125 francs) par tonne de sulfate d'ammoniaque, qui, par le prix actuel de ce produit (12 livres = 1500 fr. la tonne), laisse une vaste marge de profit. Mais avec l'élévation du prix du combustible, cette marge décroît rapidement, et, en outre, appliqué sur une petite échelle, le procédé est beaucoup plus coûteux. Les grands avantages que donne notre procédé, en dehors du profit résultant de la fabrication du sulfate d'ammoniaque, à savoir la non-production de fumée et la régularité du chauffage par le gaz, ces avantages n'existent par conséquent que pour les grands consommateurs de combustible.

Nous avons essayé plusieurs procédés pour produire de l'acide chlorhydrique dans les générateurs, en vue d'augmenter par là le rendement en ammoniaque : on sait que la vapeur de chlorure d'ammonium ne se dissocie point aux températures auxquelles la dissociation de l'ammoniaque seule est déjà très avancée.

J'espérais pouvoir produire à très bon marché l'acide chlorhydrique nécessaire pour fixer l'ammoniaque. A cet effet, nous humections le combustible avec de la saumure concentrée, et aussi avec la liqueur résiduelle composée principalement de chlorure de calcium. Nous introduisions avec le combustible, des boules faites en mélangeant avec de l'argile une solution très concentrée de chlorure de calcium, ce qui nous permettait de produire dans les générateurs une plus grande quantité d'acide chlorhydrique que nous n'en obtenions par les autres méthodes. Nous avons, de cette façon, réussi à préparer de l'acide chlorhydrique en quantité quelquefois plus grande et quelquefois moins

grande qu'il n'était nécessaire pour combiner l'ammoniaque, mais nous ne sommes pas arrivés à produire régulièrement la quantité d'acide exactement nécessaire pour neutraliser l'ammoniaque. Si l'ammoniaque était en excès, il fallait employer, comme auparavant, de l'acide sulfurique pour absorber l'excédent d'ammoniaque. D'autre part, nous n'étions jamais sûrs qu'il ne se formerait pas dans le générateur un excès d'acide chlorhydrique, ce qui aurait rendu nécessaire de construire tous les appareils de façon qu'ils pussent résister à l'action de l'acide chlorhydrique étendu, un problème que je n'ai même pas tenté de résoudre. Dans aucun cas, le rendement en ammoniaque n'a été augmenté par la présence de l'acide chlorhydrique. Cela s'explique par le fait que les quantités d'ammoniaque et d'acide chlorhydrique diffus dans un énorme volume d'autres gaz sont très petites, en sorte que la rencontre des molécules de ces deux substances se produit très difficilement. Dans ces conditions, la formation du chlorure d'ammonium est pratiquement nulle. Nous avons réussi à augmenter considérablement le rendement en ammoniaque, en brûlant du coke par un mélange de vapeur et de gaz en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique. Mais ce n'est pas là un procédé industriel.

L'énorme quantité de combustible — près de 150 millions de tonnes par an — qui est consumée dans ce pays (Angleterre), pourrait fournir jusqu'à 5 millions de tonnes de sulfate d'ammoniaque; si le dixième seulement de ce combustible était traité suivant notre procédé, l'Angleterre à elle seule pourrait fournir la totalité de composés azotés, sulfate d'ammoniaque et azotate de soude, actuellement consommés par l'ancien monde.

Comme ce procédé est surtout avantageux pour les consommateurs de combustible qui opèrent dans les districts où celui-ci est à bon marché, il convient particulièrement à ce pays. Il promet de donner à l'Angleterre le privilège de fournir à l'ancien monde ce puissant fertilisateur et de nous rendre, sous ce rapport, indépendants du nouveau monde, tout en créant une nouvelle source de profits aux capitaux.

Avant de terminer ce mémoire, je voudrais encore décrire brièvement deux autres inventions qui sont issues de nos recherches. Regardant un jour la belle flamme presque incolore du gaz de générateur qui brûlait au-dessus d'une de nos chaudières, l'idée m'est venue qu'un gaz tellement riche en hydrogène pouvait être mieux employé, et qu'il était possible de le transformer directement en électricité.

Il y a cinquante ans, Grove avait démontré que deux bandes de platine partiellement immergées dans de l'acide sulfurique étendu, dont l'une se trouve en contact avec de l'hydrogène et l'autre avec de l'oxygène, produisent un courant électrique. Je ne m'arrêterai pas à toutes les formes de batteries à gaz que M. le docteur Carl Langer (qui a été chargé de cette investigation) a imaginées et essayées pendant les quatre dernières années, en vue d'arriver à la construction d'une batterie à gaz pratique. Je ne décrirai que la modification, la dernière en date, qui marquera un pas en avant dans la production économique de l'électricité.

Le trait caractéristique de cette batterie, c'est que l'électrolyte est employée non pas à l'état liquide, mais en forme quasi-solide. C'est pour cette raison que la batterie en question a reçu le nom de batterie à gaz sèche. Elle se compose d'un nombre d'éléments formés par un diaphragme poreux qui est préparé avec un produit non conducteur (plâtre de Paris), imprégné d'acide sulfurique. Les deux côtés du diaphragme sont garnis d'une feuille de platine très fine, percée de nombre de petits trous. La feuille est couverte d'un enduit mince de noir de platine. Les deux feuilles se trouvent en contact avec des pièces de plomb et d'antimoine, isolées l'une de l'autre, qui conduisent l'électricité au pôle de la batterie. Nombre de ces éléments sont placés l'un à côté de l'autre de façon à former des chambres à travers lesquelles l'hydrogène passe le long d'un côté de l'élément, et l'air le long de l'autre.

Cette construction nous permet d'obtenir un grand effet avec une très petite quantité de platine. La batterie que vous voyez, composée de sept éléments, avec une surface

effective totale d'un demi-mètre carré, contient 2 gr. 1/2 de feuilles de platine et 7 grammes de noir de platine et produit un courant de 2 ampères et 5 volts, ou 10 watt, si la résistance extérieure est bien ajustée. Ce courant représente environ 50 pour 100 de l'énergie totale que peut fournir l'hydrogène absorbé dans la batterie.

Pour maintenir un courant constant, nous avons de temps en temps à changer les gaz de façon à neutraliser l'influence du transport de l'acide sulfurique d'un côté du diaphragme à l'autre. Un commutateur automatique effectue facilement cette opération.

L'eau qui se forme dans la batterie par suite de l'oxydation de l'hydrogène est emportée par le gaz inerte mêlé à l'hydrogène, et par l'air dont nous employons à cet effet un excès. Cela est très important, parce que, si le noir de platine devient humide, il perd presque complètement sa puissance d'absorber les gaz et arrête l'action de la batterie. Toutes les batteries à électrolyte liquide que nous avons construites ont, pour cette raison, échoué.

Les résultats obtenus par notre batterie sont pratiquement les mêmes, que l'on emploie de l'oxygène pur et de l'hydrogène ou de l'air et des gaz contenant 25 pour 100 d'hydrogène. Mais ces derniers gaz doivent être exempts d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures qui sont préjudiciables à la puissance d'absorption du noir de platine. Nous avons donc eu à trouver un procédé peu coûteux pour éliminer ces gaz du gaz de générateur et les transformer en même temps en leur équivalent d'hydrogène. Les procédés jusque-là connus, qui consistaient à faire passer un mélange de ce gaz et de vapeur d'eau sur de la chaux ou sur de l'oxyde de fer ou de manganèse, exigent des températures élevées qui les rendent trop coûteux.

Nous avons réussi à surmonter cette difficulté en faisant passer, à la température de 350 à 450°, les gaz de générateur, contenant encore une quantité considérable de vapeur, sur du nickel ou du cobalt métallique. Ces métaux ont la propriété extraordinaire de décomposer presque complètement, même à cette température relativement basse, l'oxyde de carbone en anhydride carbonique et carbone, et les hydrocarbures en hydrogène et carbone.

Pour effectuer cette opération avec de petites quantités de nickel et de cobalt, nous humectons de la pierre ponce avec un sel de nickel ou de cobalt et nous réduisons le sel à l'aide de l'hydrogène ou du gaz de générateur. Les pièces de pierre ponce sont placées dans des chambres ou dans des cornues pour être traversées par les gaz chauds. La réaction ayant lieu avec dégagement de chaleur, il n'est pas nécessaire de chauffer extérieurement les chambres, la température nécessaire une fois atteinte. Ce procédé n'a pas encore été essayé sur une grande échelle, mais les expériences de laboratoire ont été tellement satisfaisantes que la réussite nous paraît assurée. Il permettra d'obtenir avec peu de frais du gaz contenant de 36 à 40 pour 100 d'hydrogène et pratiquement exempt d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures, et rendra ainsi le gaz de générateur utilisable pour la production d'électricité dans notre batterie. J'ai déjà dit que nous obtenons en forme d'électricité 50 pour 100 de l'énergie totale de l'hydrogène absorbé dans la batterie. Si le même gaz était consumé dans des chaudières pour produire de la vapeur — qui s'obtient ainsi à moins de frais qu'en brûlant directement le combustible — et si cette vapeur était transformée en force motrice par une machine à vapeur, et la force motrice en électricité par une dynamo, le rendement en électricité ne dépasserait pas, dans le cas le plus favorable, 8 pour 100 de l'énergie du gaz. J'espère que cette sorte de batterie rendra un jour possible d'effectuer sur la plus grande échelle des opérations chimiques par l'électricité et mettra au service de l'industrie chimique ce puissant agent.

On dit souvent que « la Nécessité est la mère de l'Invention ». Si c'était le cas dans le passé, je crois qu'il n'en sera plus ainsi pour l'avenir, puisque la science nous a rendus familiers avec la corrélation des forces, nous a appris à déterminer combien d'énergie nous utilisons et combien nous perdons dans nos procédés pour atteindre certain but pratique et nous a indiqué les voies où le perfectionnement est possible. Nous pouvons prévoir, dans la plupart des cas, la direction que suivra le progrès de la technologie,

et, en conséquence, l'inventeur moderne devance souvent les besoins de son temps. Il peut même créer de nouveaux besoins, ce qui est, à mon avis, un progrès marqué dans la civilisation humaine.

On ne peut donc plus dire que la Nécessité est la mère de l'Invention. Il serait plus exact de dire que l'Investigation méthodique et ininterrompue est la mère du Progrès industriel.

NOTICE SUR UNE AMÉLIORATION DANS LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

Sous le patronage de M. le professeur docteur Lunge (de Zurich)

Par M. F. Benker, ingénieur-chimiste.

M. le professeur docteur Lunge a parlé dernièrement des travaux récents de MM. Schertel et Sorel, et qui permettent de conclure que, pour activer la formation de l'acide sulfurique, il était nécessaire d'offrir aux gaz et aux globules nébuleux des contacts répétés avec des surfaces solides. L'effet de ces surfaces peut d'abord consister dans une meilleure condensation ou précipitation des globules et aussi dans la réalisation d'un meilleur mélange des gaz. En condensant vite l'acide sulfurique formé, ces surfaces amènent également un changement notable dans les tensions de la vapeur d'eau et dans celle des gaz nitreux ; toutes conditions favorables au but recherché.

M. Schertel, pour activer ainsi la formation de l'acide sulfurique, propose de séparer les grandes chambres de plomb dans une série de petites chambres ; M. Sorel recommande l'emploi de tuyaux de refroidissement et de tours intercalées remplies de coke et arrosées d'acide sulfurique à 60° Baumé.

Selon l'avis de M. Lunge, la solution de cette question doit se trouver dans l'emploi de ses tours à plateaux, construites par M. Rohrmann. Dans ces tours, les gaz et les liquides, tantôt divisés à l'infini et d'une manière systématique, tantôt réunis de nouveau, trouvent entre eux un contact des plus intimes, et les réactions les plus parfaites entre les gaz et les liquides en sont les conséquences.

La tour à plateaux est, pour la condensation de l'acide nitreux, de l'acide chlorhydrique et pour une foule d'autres emplois, une tour ronde à enveloppe en grès, munie d'un certain nombre de plateaux perforés, en grès également.

Des raisons techniques, avant tout la nécessité de pouvoir obtenir à volonté des sections plus grandes, sans augmenter trop la dépense, nous ont fait donner à ces tours la forme carrée ou oblongue et en employant des plateaux carrés de 0 m. 600 sur 0 m. 600.

Chaque plateau contient 676 trous de 10 ou même 12 millimètres de diamètre, et la section libre laissée par ce nombre de trous, doit donner le passage assuré pour la quantité de gaz provenant de la combustion de 700 à 1000 kilogrammes de pyrites brûlées en 24 heures.

En réunissant ensuite un certain nombre de ces plateaux pour former une tablette, nous pouvons ainsi construire des tours pouvant servir à des appareils à acide sulfurique de n'importe quelle grandeur.

L'enveloppe extérieure de la tour est faite en plomb ; des supports en grès, semblables à ceux que l'on emploie pour les dalles des fours à pyrites supportent librement les plateaux.

Ces tours, ainsi construites, remplaceront certainement dans peu de temps les tours à coke, servant actuellement dans la fabrication de l'acide sulfurique comme tours de Gay-Lussac.

Elles auront sur celles-ci un grand avantage. D'abord à cause de leur construction raisonnée et en forçant les gaz et les liquides à se toucher, à se brasser à l'infini, leur

volume peut être le dixième, jusqu'au vingtième de celui d'une tour à coke, et ensuite aucune réaction nuisible ne peut avoir lieu, semblable à celle qui fait agir les acides nitreux sur le coke et qui finit par cela même que la condensation des vapeurs nitreuses ne peut jamais être complète.

Quant au nettoyage d'une tour à plateaux, rien de plus facile ; ordinairement un bon lavage à l'eau doit suffire, et même, dans le cas contraire, on pourrait facilement retirer chaque plateau et le brosser dehors.

En tout cas, il n'y a aucune comparaison entre ce nettoyage et celui d'une tour à coke et où le coke est chaque fois à remplacer. Si encore après un long lavage, on peut de nouveau se servir du coke, on a toujours perdu le stock considérable d'acide nitreux, qui en garnissait les pores.

Cette perte et le grand ennui que l'on trouve dans le lavage des tours à coke, sont du reste pour beaucoup dans le mauvais fonctionnement de ces tours. Chaque fabricant d'acide sulfurique sait trop bien qu'une tour à coke ne fonctionne réellement bien que pendant une année. A partir de cette époque, la consommation de nitrate augmente constamment ; mais on aime encore mieux dépenser une plus grande quantité de nitrate chaque jour, que de toucher à une tour de Gay-Lussac. On craint trop la perte du stock en acide nitreux et aussi le long arrêt nécessité par un remplissage nouveau.

Nos tours à plateaux trouveront donc leur emploi tout assuré comme tour de Gay-Lussac. Une petite tour de 2 mètres sur 1 m. 30 et de 4 à 5 mètres de hauteur remplacera et donnera un meilleur effet qu'une tour à coke de 2 m. 50 de diamètre et de 20 mètres de hauteur.

Elle coûtera moins cher comme construction et comme entretien, sans compter que les grands frais occasionnés par le montage des acides forts à une telle hauteur seront diminués des trois quarts.

En dehors de cet emploi, leur principale utilité, et, nous pouvons bien le dire, leur grand avenir consistera, quand elles seront placées comme tours intercalées entre des chambres de plomb, à activer la formation de l'acide sulfurique dans ces chambres de plomb et à faire diminuer ainsi le volume énorme des chambres actuelles.

On est arrivé dans le courant de ces dernières années et dans beaucoup d'usines à peu près à ce résultat : qu'en faisant travailler les chambres de plomb, comme on disait « à la marche forcée et à production intensive », on produit ainsi de 4 à 5 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté par mètre cube de chambre et par jour.

Mais alors par manque de parois refroidissantes, la température dans les chambres monte énormément. On arrive à plus de 100° centigrades dans la première chambre, pour rester encore vers 40° à 55° centigrades dans la dernière chambre de queue.

Dans ces conditions et avec des gaz pareils, une tour de Gay-Lussac ne peut plus bien fonctionner ; on perd, malgré que l'on ait doublé les tours, soit comme dimensions, soit en nombre, beaucoup trop de gaz nitreux. L'application raisonnée de nos tours intercalées ou tours intermédiaires portera remède à ce grave inconvénient.

La température élevée, soit qu'elle proviendra des réactions des gaz entre eux, soit surtout qu'elle soit celle qu'ont les gaz sortant d'une chambre très chaude, et qu'ils amèneront avec eux, sera combattue d'une manière aussi simple que sûre.

Nous alimenterons ces tours, soit avec de l'eau pure, soit avec de l'acide sulfurique à bas degré. Le contact intime des gaz et des liquides engendrera le refroidissement parfait par l'évaporation de l'eau ; par cela même une grande partie, peut-être la totalité de la vapeur d'eau nécessaire pour la chambre suivante sera fournie sans frais. L'acide qui s'écoulera de la tour servira, soit pour un emploi direct, soit pour l'alimentation de la tour de Glover.

Dans ces tours, il y aura toujours un grand excès de gaz nitreux et d'oxygène ; il serait donc peu probable que du protoxyde d'azote puisse se fermer. En tout cas, en employant pour cette alimentation de l'acide sulfurique à bas degré, jusqu'à 35° Baumé, M. le professeur docteur Lunge a parfaitement prouvé que la formation du protoxyde d'azote ne peut jamais avoir lieu.

Mais nous croyons que cela ne sera pas nécessaire; en alimentant avec de l'eau pure, il y aura formation d'une petite quantité d'acide nitrique sur les tablettes supérieures. Cet acide, en descendant de plateau, à plateau se transformera bien vite en acide nitreux.

L'acide qui s'écoulera par le bas sera complètement dénitré et aura les mêmes propriétés que l'acide des chambres.

Nous aurons donc certainement une très grande chute de température entre deux chambres de plomb qui se suivent. En plus, les gaz ayant été brassés et mélangés si intimement en traversant les plateaux, ils seront en arrivant dans la chambre suivante dans les meilleures conditions pour une nouvelle et énergique formation d'acide sulfurique.

Selon les travaux concordants de MM. Lunge et Naef, de M. Schertel et de M. Sorel, la dernière partie, c'est-à-dire au moins la moitié d'une chambre de plomb de 30 à 40 mètres de longueur est presque sans efficacité quant à la formation de l'acide sulfurique et elle doit être purement et simplement supprimée.

Après la tour de Glover, on aurait donc le mieux une chambre de plomb de 10 à 15 mètres de longueur, ensuite une tour à plateaux, de nouveau une autre chambre, puis une deuxième tour intermédiaire et finalement une chambre de queue pour sécher les gaz qui entreraient dans une dernière tour à plateaux, servant comme tour de Gay-Lussac.

Quant à nos tours intermédiaires, nous leur donnerons environ 20 tablettes et pour ménager la place, la forme oblongue, en posant en long les plateaux carrés l'un à côté de l'autre. La tour aurait donc une largeur intérieure de 0 m. 600 sur une longueur à déterminer selon la grandeur de l'appareil à acide sulfurique. Pour un appareil brûlant 10 tonnes de pyrite, nous prendrons par exemple, 8 plateaux de front et les dimensions de la tour seraient:

Longueur.	8 × 0.60	= 5m,00
Largeur.	1 × 0.60	= 0m,70
Hauteur.	20 tablettes	= 4m,50.

La tour de Gay-Lussac, de 30 tablettes au moins, aura plutôt la forme carrée ou oblongue. Nous prendrons pour le même appareil 10 plateaux et les dimensions de la tour seraient donc :

Longueur.	5 × 0.60	= 3m,20
Largeur.	2 × 0.60	= 1m,30
Hauteur.	30 tablettes	= 5m,00 à 5m,50.

Comme cette tour sera alimentée par une quantité d'acide plus forte que les tours intermédiaires, les trous des plateaux se trouveront obstrués un peu plus; de là un nombre plus élevé de plateaux pour chaque tablette.

APPAREILS NOUVEAUX DESTINÉS A L'ANALYSE DES HUILES

Note lue au Congrès international de chimie

Par FERDINAND JEAN, Directeur du laboratoire de la Bourse de Commerce.

Constater la pureté ou l'impureté d'une huile est un problème toujours délicat et souvent fort difficile à résoudre; comme c'est la question qui est posée le plus fréquemment à l'essayeur, et que c'est, en somme, celle qui intéresse le plus le commerce des huiles, je me propose de présenter au congrès quelques appareils nouveaux destinés à différencier les huiles et à reconnaître leur pureté.

Bien que la densité des huiles soit sujette à se modifier sous des influences diverses

et qu'elle puisse varier souvent de plusieurs millièmes pour des huiles de même espèce, selon la provenance, la pureté des graines, l'époque de la récolte, etc., c'est un caractère qu'il est toujours utile de consulter lors de l'essai des huiles, sans toutefois y attacher une importance trop exclusive.

L'appareil le plus convenable pour déterminer la densité des huiles est la balance aréothermique de Wesphal, parce qu'il permet d'opérer rapidement, exactement, et qu'il n'exige qu'un petit volume d'huile.

Lorsqu'une huile ne présente pas exactement la densité indiquée pour l'huile type, il faut, avant de se prononcer, déterminer le degré d'acidité de l'huile, et, au besoin, la traiter par l'alcool, afin d'enlever les acides gras libres et les matières oxydées qui ont pu se former sous diverses influences et qui peuvent modifier la densité de l'huile.

Appareil électrique pour la détermination des points de fusion.

Les acides gras qu'on obtient par la saponification des huiles présentent des points de fusion dont la détermination peut fournir des renseignements utiles pour caractériser la pureté d'une huile.

Les acides gras des huiles ont, en général, un point de fusion bas qu'il est très difficile de déterminer au moyen du thermomètre, parce qu'ils n'indiquent pas de point de remonte comme les acides gras du suif ou de l'huile de palme.

Pour déterminer le point de fusion des matières neutres : glycérides, cires, paraffines et acides gras des huiles, etc., j'ai recours à un petit appareil électrique qui

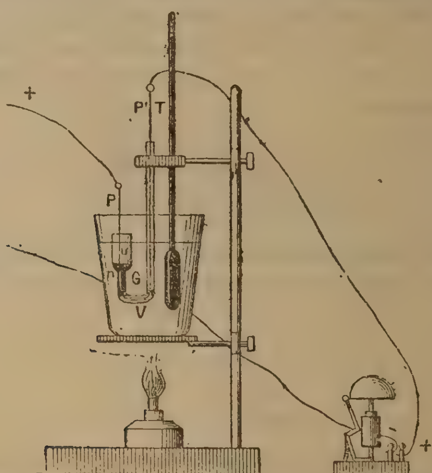


Fig. 1. — Appareil pour la détermination du point de fusion.

consiste en un tube de verre mince recourbé en U. La matière à essayer est introduite par la partie courte et large du tube U, en telle quantité qu'étant fondue à une chaleur ménagée, elle vienne occuper la courbure du tube en G. On introduit alors dans la matière fondue, par chaque branche du tube U, des fils de platine P et P′ qui se trouvent ainsi fixés par la matière solidifiée.

On engage alors la grande branche du tube U dans un support sur lequel est fixé un thermomètre.

On descend le tube et le thermomètre dans un gobelet de verre rempli d'eau. On raccorde alors l'un des fils de platine P avec une petite sonnerie électrique et le fil de platine P′ avec le pôle d'une pile au bichromate, dont l'autre pôle est mis en communication avec la sonnerie. L'appareil étant ainsi disposé, on introduit dans la partie évasée du tube en U une petite quantité de mercure M; puis on chauffe lentement le bain-marie. Dès que le point de fusion est atteint, le mercure chasse la matière fondue, tombe dans la courbure du tube en G et établit le contact entre les deux fils de platine,

et la sonnerie se fait entendre. Si l'on a suivi attentivement la marche de la colonne thermométrique, on note comme point de fusion de la matière essayée le degré marqué au moment où la sonnerie a fonctionné.

Thermélæomètre.

La mesure de l'élévation de température qui se produit lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique concentré sur les huiles fournit dans bien des cas des indications qui peuvent être utilisées pour apprécier la pureté des huiles. C'est à M. Maumené que l'on doit l'application de cette réaction pour l'essai des huiles.

L'essai thermique des huiles, tel qu'il a été indiqué par M. Maumené, présente l'inconvénient de nécessiter l'essai en double avec des huiles types, qu'il n'est pas toujours facile de se procurer; ces échantillons se modifient, en outre, à la longue, de sorte que les résultats qu'on obtient au bout de quelque temps, avec ces huiles, ne peuvent plus inspirer toute confiance. D'autre part, même en s'appliquant à opérer dans des conditions identiques, les résultats fournis par ce procédé sont variables, et il est impossible de dresser à l'avance un tableau indiquant l'élévation de température pour chaque huile; car le degré de concentration de l'acide et la température initiale du mélange sont autant de facteurs qui influencent les résultats.

Lorsqu'on opère sur des huiles siccatives, telles que le lin, l'œillette, le chènevis, etc., l'acide sulfurique réagit avec violence; il y a dégagement d'acide sulfureux, boursouflement du mélange, et les résultats obtenus sont absolument incertains.

M. Maumené a cherché à parer à cet inconvénient en additionnant les huiles siccatives d'une certaine quantité d'huile d'olive qui modère la réaction.

On obtient de meilleurs résultats en employant comme huile retardatrice, ainsi que l'a conseillé Ellis, une huile minérale. En effet, l'acide sulfurique, mélangé à l'huile de pétrole, développe très peu de chaleur, et l'on peut, en additionnant ainsi les huiles d'une quantité déterminée d'huile minérale, opérer la réaction à une température qui ne permet pas la production d'acide sulfureux.

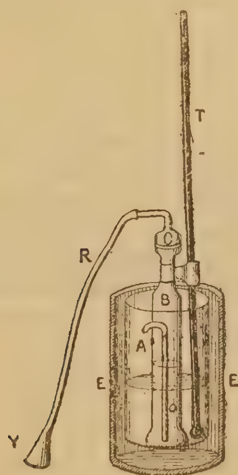


Fig. 2. — Thermélæomètre.

J'emploie, pour déterminer le degré thermique des huiles, un thermélæomètre, sorte de calorimètre dans lequel on peut effectuer les essais dans des conditions absolument identiques, de façon à obtenir toujours des résultats constants, ce qui permet à chaque opérateur de dresser, une fois pour toutes, le tableau du degré thermique des huiles qu'il a à essayer, sans être obligé d'opérer chaque fois les essais en double avec une huile type.

Le thermélæomètre consiste en un petit gobelet de verre A (*fig.* 2, p. 1213) portant un trait de jauge à 15 centimètres cubes, et en un porte-acide B fermé par un bouchon à l'émeri creux, sur lequel se raccorde un tube de caoutchouc R. Sur le col du porte-acide est fixée une petite armature métallique qui supporte un thermomètre à mercure T.

A l'aide d'une burette automètre remplie d'acide sulfurique concentré (D = 1.819), on fait couler dans le porte-acide 5 centimètres cubes d'acide sulfurique, puis on ferme le porte-acide avec son bouchon C. On verse ensuite dans le gobelet de verre A l'huile à essayer, jusqu'au trait gravé sur le gobelet, c'est-à-dire 15 centimètres cubes. On place alors le porte-acide dans le gobelet et l'on agite l'huile avec le porte-acide, afin que l'équilibre de température s'établisse entre l'huile et l'acide. Soit en échauffant, soit en refroidissant le gobelet A, on amène la température de l'huile et de l'acide exactement à 30°: c'est la température initiale pour l'essai des huiles. Lorsque ce degré est atteint, on introduit le gobelet A et son porte-acide B dans un petit vase cylindrique EF en laiton, garni intérieurement avec du feutre, pour éviter la déperdition de température.

Appliquant alors l'orifice du petit tube d'écoulement O du porte-acide contre les parois du gobelet A, on fait couler l'acide sulfurique dans l'huile, par pression, en soufflant par le petit ajutage en os *y*, qui est fixé au tube de caoutchouc R. On mélange alors l'huile et l'acide en se servant du porte-acide comme agitateur et l'on note la température maxima développée par la réaction: c'est le *degré thermique* de l'huile.

Les résultats qu'on obtient avec le thermélæomètre sont parfaitement concordants lorsque l'on opère avec soin sur la même huile. Chaque espèce d'huile a un degré thermique qui lui est propre. Lorsque la densité et le degré thermique d'un échantillon d'huile concordent avec ceux de l'huile type, il y a toute probabilité d'identité.

Quand on a à déterminer le degré thermique d'une huile siccative ou d'une espèce d'huile développant beaucoup de chaleur sous l'action de l'acide sulfurique, on l'additionne de 5 centimètres cubes d'huile minérale lourde (D = 0.860) avant d'y introduire l'acide sulfurique.

Les huiles qui se sont oxydées, résinifiées en partie, et qui sont devenues acides en vieillissant, doivent être purifiées avant d'être essayées au thermélæomètre. Pour cela, on les agite à plusieurs reprises avec de l'alcool chaud qui dissout les acides gras libres et les matières oxydées. On laisse refroidir, on décante l'alcool dans un entonnoir à séparation, ou mieux à l'aide d'une pissette dont le tube de sortie peut être enfoncé dans l'alcool jusqu'au niveau de l'huile purifiée, puis l'on chauffe l'huile à 110° pour chasser l'alcool et l'humidité qu'elle peut contenir.

Lorsque les huiles sont très altérées, on les saponifie et l'on prend le degré thermique des acides gras en partant d'une température initiale de 30°. Il est, du reste, dans bien des cas, intéressant de déterminer comparativement le degré thermique de l'huile et de ses acides gras. Lorsque les degrés thermiques des huiles sont peu différents, les degrés thermiques fournis par les acides gras des huiles permettent souvent de les différencier.

Quand on a à caractériser une huile qui a été saponifiée et qu'on cherche la nature de la matière grasse, dans un savon, par exemple, la détermination du degré thermique de l'acide gras peut fournir un renseignement fort utile.

Certaines huiles renferment souvent des quantités appréciables d'humidité; il est important de les dessécher complètement en les chauffant à 110° avant de les essayer au thermélæomètre, afin que l'humidité n'influence pas les résultats.

Comme le degré thermique des huiles varie avec le degré de concentration de l'acide sulfurique employé, il est important d'opérer toujours les essais avec un acide de même concentration. L'acide que nous trouvons le plus convenable pour cet objet est l'acide du commerce amené à marquer rigoureusement 65° Baumé à 15°.

Afin d'éviter d'avoir à pipeter pour chaque essai l'acide sulfurique, ce qui est toujours dangereux, nous employons la burette automètre qui empêche en même temps l'hydratation de l'acide.

Oléoréfractomètre.

Au nombre des propriétés physiques qui peuvent servir à différencier les huiles, la réfraction est une des plus intéressantes à consulter.

J'ai l'honneur de soumettre au congrès, au nom de M. le professeur Amagat et au mien, un oléoréfractomètre construit par A. Dubosc sur nos indications. Cet appareil permet, par une simple lecture, de déterminer l'indice de réfraction d'une huile et de constater sa pureté.

Notre oléoréfractomètre consiste en une cuve circulaire métallique munie de deux tubulures opposées et fermées par deux glaces parallèles EE. Sur les tubulures sont vissés, dans le prolongement l'un de l'autre, un collimateur v et une lunette M.

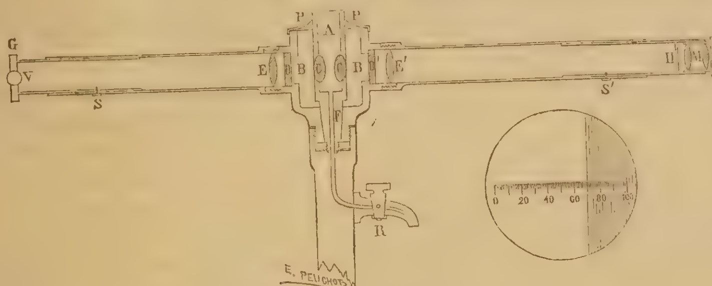


Fig. 3. — Oléoréfractomètre.

Au centre de la cuve circulaire est fixé un petit cylindre métallique creux A, dans les parois duquel sont mastiquées deux glaces BB sous un angle convenable.

Une échelle photographique transparente H, placée devant l'oculaire à l'intérieur de la lunette, sert aux mesures.

Au lieu d'un réticule ou d'une fente, on a disposé à l'extrémité de la lunette un volet à bord vertical mobile dont l'image sépare le champ lumineux en deux parties : l'une éclairée et l'autre demi-obscure, et qui sert, par son déplacement sur l'échelle, à mesurer la déviation du rayon lumineux.

L'ensemble de cet appareil forme un réfractomètre dans lequel la déviation du rayon lumineux est la différence de celles produites par les liquides introduits dans la cuve extérieure et dans la petite cuve intérieure.

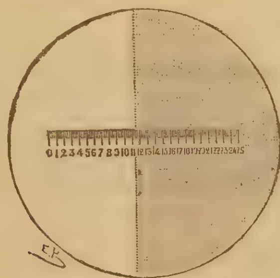


Fig. 4. — Réfractomètre.

L'appareil est réglé de façon que, si les deux liquides placés dans la cuve sont identiques, la déviation est nulle et l'instrument doit marquer O. Un régulateur de température, des couvercles et des robinets de vidange complètent cet appareil.

L'éclairage du collimateur se fait en pointant l'oléoréfractomètre dans la direction de la flamme d'une lampe.

Au moyen de cet appareil, j'ai déterminé la déviation caractéristique de chaque espèce d'huile en employant, dans la cuve extérieure, une huile type qui a servi à établir le zéro de graduation de l'échelle et à mesurer la déviation.

Dans ces conditions, chaque huile a un indice de réfraction qui lui est propre, et les

déviations présentent des écarts assez considérables pour qu'il soit facile d'utiliser ce caractère pour déceler les falsifications des huiles.

L'indice de réfraction des huiles de même espèce ne varie, avec la provenance de l'huile, que dans des limites étroites, si leur acidité n'est pas anormale.

Des échantillons d'huile d'olive de Nice, de Provence, de Malaga, de Bari, et trois échantillons d'huile de Tunisie, désacidifiées par l'alcool, ont donné des déviations qui sont restées comprises entre 1°,5 et 2°. Pour des huiles de colza du Pas-de-Calais, des Indes, d'Italie, la déviation est de 16°,5 à 17°,5. Voici, du reste, les déviations afférentes aux principales espèces d'huile : olive, + 1°,5 à 2°; arachide, + 4°-5°; colza, + 16°,5-17°,5; sésame, + 17°; coton, + 20°; ricin, + 40°; lin, + 53°; chènevis, + 33°; œillette (Pas-de-Calais), + 34°; ravison, + 14°; pavot, + 30°; maïs, + 27°; amandes douces, + 6°; huile de foie de morue, + 42°; huile de baleine, + 30°,5; huile du Japon, + 50°, etc. Les huiles de pied de mouton, de cheval et de pied de bœuf présentent, avec l'huile de spermaceti, un caractère qui permet de les différencier des autres huiles; elles dévient à gauche de zéro, alors que, pour toutes les autres huiles, la déviation se manifeste à droite; l'huile de pieds de mouton marquant 0°, l'huile de cheval indique — 12°; l'huile de pied de bœuf, — 3; l'huile de spermaceti, — 12.

Quelques exemples suffiront pour montrer le parti qu'on peut tirer de l'oléoréfractomètre pour contrôler la pureté des huiles et découvrir leurs falsifications.

L'huile d'olive de Nice, par exemple, qui marque 1°,5, indique une déviation de 6°,5 pour une addition de 10 pour 100 d'œillette, et de 10° pour 20 pour 100 d'œillette; avec 10 pour 100 d'huile de coton, elle donne + 3, et 5 avec 20 pour 100.

La falsification de l'huile d'œillette avec l'arachide est facile à reconnaître; l'œillette pure, qui dévie de 34°, n'indique plus que 25° lorsqu'elle est additionnée de 20 pour 100 d'huile d'arachide; 20 pour 100 d'huile de coton diminuent de 7° la déviation de l'huile de ricin. L'huile de lin pure marquant 53° n'indique plus que 46 avec 20 pour 100 de chènevis, et 49 avec 20 pour 100 d'huile du Japon. Enfin l'huile de pied de mouton dévie de 5°,5, si elle a été additionnée de 20 pour 100 d'huile de pied de cheval, etc. — Les huiles de résine et les huiles minérales lourdes sont facilement décelées par l'oléoréfractomètre, dans les huiles végétales et animales, dont elles diminuent notablement la déviation.

En résumé, les appareils que j'ai eu l'honneur de soumettre au congrès peuvent être utilisés pour différencier les huiles et établir les caractères physiques que présentent les huiles pures. On pourra se prononcer en toute sécurité sur l'authenticité et la pureté d'une huile lorsque la réfraction, la densité et le degré thermique seront ceux afférents à l'huile type.

COMPTE RENDU DE LA VISITE DE L'ASSOCIATION DES ÉLÈVES DE M. FREMY A L'EXPOSITION UNIVERSELLE SUR LES PRODUITS CHIMIQUES

Dans son assemblée générale du 6 juillet, l'Association avait décidé de visiter la section des produits chimiques et les objets divers intéressant les chimistes à l'Exposition universelle de 1889, et avait fixé au vendredi 12 juillet la date de cette réunion. Une trentaine de sociétaires, tant anciens élèves qu'élèves du laboratoire, avaient répondu à l'appel et, exacts au rendez-vous, se trouvaient, dès huit heures et demie du matin, sous le dôme central.

Nous allons essayer de rappeler dans le *Bulletin* les principaux objets qui ont frappé l'attention de la société, en réclamant instamment toute indulgence au sujet des erreurs ou omissions qui pourront être commises.

La petite troupe d'excursionnistes se rend d'abord à la salle qui renferme les produits chimiques et pharmaceutiques français (classe 45); elle s'arrête devant les vitrines

consacrées à la fabrication des acides gras, des savons et des glycérines. M. F. Jean, dont la compétence en pareille matière est bien connue, nous fournit à ce sujet d'intéressantes explications. Il nous fait remarquer la grande pureté des matières obtenues au moyen de la saponification calcaire par l'usine de Clichy. Les acides gras provenant de la saponification par la vapeur surchauffée sont ordinairement bien moins purs que les précédents, et cependant voici l'usine de Milly qui nous offre des produits fabriqués pas cette dernière méthode et qui le cèdent à peine, sous le rapport de la perfection, à ceux obtenus par la chaux. M. Jean appelle ensuite l'attention sur certains perfectionnements ou tours de main introduits récemment dans la fabrication des diverses espèces de savons et dont témoignent les spécimens exposés.

M. Alfroy montre les produits de la fabrication du carbonate de soude au moyen des deux procédés Leblanc et Solvay; une très instructive collection de ces objets est exposée par l'usine de Saint-Gobain.

Ces procédés sont bien connus de tous ceux qui liront ces lignes : M. Alfroy insiste surtout sur les nouveaux procédés Gossage-Claus-Chance, qui permettent d'extraire sans perte et de régénérer le soufre des marcs de soude (1).

La partie de la salle affectée aux produits chimiques proprement dits nous réserve quelques-unes de ces jouissances qu'un chimiste seul est en mesure d'apprécier. M. Billault, avec une gracieuseté parfaite, nous fait les honneurs d'une splendide collection d'échantillons, tous parfaitement purs, la plupart admirablement cristallisés, tous entièrement élaborés dans son usine en partant de substances d'origine française. Quels efforts soutenus, quelle somme de patience et d'habileté extrême a dû exiger la préparation des produits exposés qui ne sont pas au nombre de moins de 130! Nous ne saurions ici les mentionner tous, dans la crainte de fatiguer le lecteur; combien, en effet, la sèche nomenclature est loin de l'éblouissante réalité! Nous nous bornerons à citer les suivants, qui sont peut-être les plus frappants : sélénium graphitoïde, sélénium vitreux (beaux blocs), silicium cristallisé (très belles aiguilles), lithium métallique pur, très belle et très complète collection de sels de lithine, y compris le carbonate cristallisé, les ferro et ferricyanures, les platinocyanures simples et doubles, alun de rubidium, bitartrate de rubidium, phosphate monocalcique bien cristallisé, oxalate ammoniaco-ferrique, oxyde chromique cristallisé, chlorure chromique anhydre cristallisé (12 kil.), acide molybdique sublimé, fleurs argentines d'antimoine, séléniate de cuivre (on croirait voir du sulfate), chloroplatinite d'ammonium, nombreux platinocyanures, osmium, acide osmique, iridium pur fondu (2 lingots de 250 grammes chacun), ruthénium pur, oxyde de ruthénium pur, acide perruthénique, divers acides gras chimiquement purs, érythrite en magnifiques cristaux isolés et transparents, lévulose cristallisé, orcine anhydre blanche, orcine hydratée cristallisée blanche, ptérocarpine et homoptérocarpine, quercite et quercine, saccharine préparée par M. Péligot, salicylamide cristallisée, terpinol cristallisé.

M. Billault présente des échantillons d'amblygonite massive de la mine de Montebras (Creuse); ce phosphate d'alumine et de lithine a servi à la préparation des sels de lithine exposés; il renferme, en outre, une certaine quantité de rubidium.

M. Billault fait part ensuite d'une très curieuse application du sulfure d'argent qu'il a découverte; on sait que, depuis longtemps, les minéralogistes donnent cette substance comme susceptible d'être coupée au couteau. En réalité, le sulfure d'argent possède une véritable plasticité ou ductilité, qualités qui, jointes à son éclat, en font une substance semi-métallique. Le sulfure d'argent se laisse laminer en plaques brillantes, assez semblables au sélénium comme couleur et éclat; lorsqu'elles ne sont pas trop épaisses, elles sont flexibles et élastiques. En incrustant dans ces plaques de l'argent métallique et polissant le tout, on obtient, par le contraste des deux matières, un effet décoratif remarquable; M. Billault présente de ravissants objets de bijouterie, épingles, bracelets, coffrets, etc., où entre le sulfure d'argent avec incrustations d'argent.

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, et *Moniteur scientifique.*

M. Langlais présente les différents produits exposés par sa maison, la Société centrale des produits chimiques.

Cette exposition n'a pas été préparée. Tous les produits de la vitrine sont des produits courants et livrables immédiatement.

La Société, qui possède deux usines, prépare dans celle de Hermes (Oise) les gros produits industriels. Elle a exposé surtout ceux pour lesquels, jusqu'ici, nous étions tributaires des Allemands.

Voici d'abord le bioxyde de baryum dont la consommation augmente de plus en plus pour la préparation de l'eau oxygénée: aujourd'hui cette maison vend ce produit en quantité pour l'exportation, notamment en Amérique; viennent ensuite l'acide plombique et le nitrite de soude dont la fabrication est importante dans l'industrie des couleurs d'aniline, l'un pour la fabrication des verts méthylés, l'autre pour la préparation des diazoïques.

Egalement voici des échantillons de produits industriels : sulfate de cuivre, nitrate de strontiane et de baryte.

Voici maintenant des produits de moindre importance fabriqués dans les laboratoires de la seconde usine, quai de Javel, à Paris.

D'abord un très bel échantillon de potassium en boule de 1 kilogramme et en lingots de 300 grammes obtenus par fusion directe du produit brut par M. Langlais.

Ce produit a joui ces dernières années d'une grande vogue pour la fabrication des briquets au moyen de l'alliage de potassium et de sodium.

Cette maison a livré annuellement plus de 500 kilos, dans ce but, notamment en Allemagne.

Jusqu'ici le potassium ne s'obtenait qu'en petites boules irrégulières très impures et contenant notamment du charbon, entraîné mécaniquement.

Malgré les indications des auteurs qui donnent le potassium comme explosif à l'air à cause des croconates et des rhodizonates contenus, M. Langlais a pu en fondre par quantités de 2 et 3 kilos à la fois et cela absolument sans le secours d'un carbure protecteur, entièrement à l'air et à feu nu sans avoir eu jamais le moindre accident.

Au premier plan de la vitrine, nous voyons un certain nombre de produits organiques préparés par notre camarade, M. Dupont, alors qu'il était chimiste de la Société.

Parmi ceux-ci, nous citerons toute la série des benzines chlorées, depuis C^6H^5Cl jusqu'au terme C^6Cl^6, la benzine hexachlorée, produit de substitution, tandis qu'à côté nous voyons l'hexachlorure de benzine $C^6H^6Cl^6$, produit d'addition où chaque atome de chlore est lié à un hydrogène du noyau benzénique.

Parmi les autres produits préparés par nos camarades, citons encore l'azobenzine, le paranitrophénal, le triphénylméthane, l'aldéhyde paroxybenzoïque; enfin les dérivés ortho, para, et méta des mono et dinitro diméthylaniline, si remarqués à l'exposition de la Société chimique, il y a deux ans.

Notre collègue M. Poulenc, assisté du directeur de la fabrication de son usine, nous présente ensuite les produits de la maison Poulenc frères, qu'il convient de diviser en deux classes : produits industriels et produits scientifiques.

Nous remarquerons spécialement parmi les produits industriels :

L'acide borique en paillettes d'une blancheur, d'une légèreté remarquables;

Les oxydes colorants employés en céramique : oxydes de cobalt, nickel, antimoine, chrome, cuivre, étain, manganèse, or;

De très beaux échantillons de sulfate de nickel et de sulfure de cadmium.

Nous pouvons encore citer comme bien cristallisés et blancs, l'iodure de potassium ainsi que le bromure, le bromure de camphre et le phosphate d'ammoniaque.—L'iodoforme, un des produits importants de cette maison, est très beau.

Les produits scientifiques nous présentent d'abord sous une forme bien cristallisée, indice de leur pureté, tous les produits employés journellement au laboratoire. Nous citerons pour faire un choix parmi ces beaux produits :

L'acétate de soude et l'acide phosphomolybdique en très beaux cristaux dont l'emploi devient de plus en plus fréquent;

L'azotate d'argent et l'azotate d'urane;

Une belle collection des phosphates alcalins;

Chlorure d'or et de potassium;

Des plaques de potasse et de soude pures d'une blancheur parfaite.

Dans le domaine purement scientifique, nous remarquons des produits d'une beauté absolue :

L'alizarine et l'hydroquinone pures sublimées se présentant sous la forme de magnifiques aiguilles longues de 7 à 8 centimètres, brillantes et nacrées;

Un oxyde de chrome obtenu, selon la méthode de notre collègue M. Etard, par la distillation de l'acide chlorochromique;

Une très belle collection, très difficile à obtenir, est celle des cobaltamines. On y voit, à côté des purpuréocobaltamines (sulfate de chlorure) présentées sous une forme bien cristallisée et dont nous devons la belle découverte à M. Fremy, les produits obtenus par quelques-uns de ceux qui ont suivi ses traces : les sels chloro et bromopurpuréo obtenus par substitution par Jörgensen, les crocéo-cobaltamines de Gibbs et les bases octammoniées de Worthmann. Les sels de Gibbs sont très bien cristallisés;

Du phosphomolybdate de potasse en gros cristaux faisant partie des sels de la série blanche;

Du chlorure purpuréo-chromique.

Parmi les produits organiques, nous distinguerons deux très belles séries :

L'indigotine sublimée en belles aiguilles séparées;

Son produit d'oxydation, l'isatine, en beaux prismes rouges;

L'isathyde obtenue par réduction de l'isatine;

Enfin l'indine, très beau produit rouge obtenu en transformant l'isatine en bisulfiisathyde.

D'autre part l'hydroquinone, la quinhydrone verte à reflets mordorés et parfaitement cristallisée, la quinone tétrachlorée sublimée, d'un jaune nacré magnifique et d'une telle légèreté que quelques grammes suffisent à remplir une vaste coupe, l'acide chloranilique et le chloranilate de potasse.

Tous ces beaux produits font une grande impression. Cette maison a certainement une des plus belles vitrines de l'Exposition. (Et sa magnifique cristallisation de bismuth dont vous ne parlez pas ! — Dr Q.) Son côté industriel est parfait et, pour la partie scientifique, ses beaux produits indiquent sa préoccupation constante de fournir à nos savants des produits irréprochables pour leurs travaux et leurs recherches.

Notre collègue Dubosc montre ensuite la collection exposée par sa maison et constituée par les sels de quinine les plus usités en thérapeutique; ces échantillons se recommandent par leur beauté, leur pureté absolue et leur grande masse.

Les fabricants d'outremer offrent cette année, comme aux expositions précédentes, des produits dont la richesse de teinte n'a d'égale que le bon marché; l'effort des fabricants s'est surtout porté sur le point de donner aux outremers une certaine résistance aux acides faibles. Il y a lieu de remarquer aussi les outremers verts ou roses. Dans la vitrine de la maison Deschamps, M. Bourgeois signale, à côté des outremers, des échantillons de *bleu égyptien*, substance plus pâle que l'outremer, mais inattaquable aux acides même les plus énergiques. Cette matière était connue des Romains; M. Fouqué, tout récemment, a reconnu que c'est un silicate de chaux et de cuivre bien défini et cristallisé; il a précisé les conditions de sa formation et la substance peut aujourd'hui être fabriquée industriellement à très bon compte.

La galerie des produits chimiques renferme encore un très grand nombre d'objets intéressants; nous examinons successivement le chlorate de potasse de la maison Cerckel, obtenu par le procédé électrolytique Hermite; les couleurs, laques, etc., de la maison Lefranc, dont notre collègue, M. Letellier, est le directeur; les céruses, les couleurs d'aniline et diazoïques, l'antypyrine en gros cristaux, les salicylates, les métaux

précieux de la maison Lyon-Alemand; les soufres, le brome et l'iode, les gélatines, les produits pharmaceutiques en tous genres; la curieuse collection des travaux des pharmaciens qui se sont illustrés au point de vue scientifique, etc.

Nous montons au premier étage de la galerie des Machines, afin de visiter la classe 51 (matériel des arts chimiques, de la pharmacie et de la tannerie); nous remarquons les vitrines des maisons Wiesnegg, Adnet, Paul Rousseau, Dubosc et Pellin, etc., renfermant une collection très variée et très complète d'appareils de laboratoire. On cite particulièrement l'exposition de la Société centrale de produits chimiques; M. Langlais appelle notre attention sur la balance apériodique de M. Curie (frère d'un de nos anciens collègues), décrite dans un précédent numéro du *Bulletin*, elle permet de peser en une minute, montre en main, un objet quelconque, à 1/10 de milligramme. M. Paul Rousseau, occupé par ses fonctions de membre de jury, s'est excusé de ne pouvoir nous décrire lui-même les objets qu'il expose, et parmi lesquels nous trouvons une série d'appareils et instruments de laboratoires scientifiques et industriels, propriétés de sa maison. Nous y remarquons principalement l'appareil Candlot, pour déterminer le poids spécifique des ciments et des matières pulvérulentes; l'appareil à déplacement *nouveau modèle* de P. Rousseau et Lelièvre, des supports d'un modèle tout récent pouvant servir horizontalement et verticalement; l'appareil de Pellet pour le dosage direct du sucre de betterave par la digestion aqueuse à chaud et par la diffusion aqueuse instantanée à froid. Nous signalerons encore parmi les expositions de la maison Paul Rousseau, aux classes 7 et 8, l'appareil de M. Thirot pour le dosage industriel des métaux par l'électrolyse et l'appareil Schauffler, destiné au dosage de l'azote, des sels ammoniacaux et à celui de l'acide carbonique des carbonates, etc., etc.

Plus loin, nous trouvons des échantillons d'aluminium, de bronze d'aluminium, des dynamites, etc. On s'arrête devant la belle exposition de platine de MM. Desmoutis et Lemaire; grâce aux explications de notre collègue Sonnié-Moret, nous sommes à même d'admirer, en connaissance de cause, les immenses vases distillatoires faits du précieux métal, la perfection et l'invisibilité des soudures autogènes qui en joignent les parties. Chez un autre fabricant de platine, nous saluons au passage un modèle à grande échelle de l'appareil à l'aide duquel notre camarade M. Moissan a pu faire la mémorable expérience de l'isolement du fluor.

Dans la galerie des Machines (Exposition des papeteries de MM. Darblay père et fils à Essonnes), M. Barthélemy nous démontre le fonctionnement de l'appareil Hermite, lequel sert à produire des « chlorures décolorants « par simple électrolyse des vrais chlorures (ordinairement chlorure de magnésium); il explique comment ce système se prête directement au blanchiment de la pâte à papier.

L'Association se rend après cela dans les salles des sections étrangères où se trouvent disséminés un certain nombre d'objets intéressants pour elle : citons notamment, dans les Pays-Bas, les balances de précision de Becker's sons de Rotterdam ; en Belgique, les explosifs Favier; dans la Grande-Bretagne, une belle exposition d'appareils en platine, des échantillons de nickel, et aussi la vitrine de la maison Stevenson et Carlile de Glasgow, qui, en partant des fers chromés d'Ecosse, a fabriqué une série bien complète de produits à base de chrome qui malheureusement sont assez mal présentés.

Quelques instants nous suffisent pour traverser le jardin, et avant de se rendre au palais des Arts libéraux, la Société fait halte un instant dans l'ancien pavillon de la Ville de Paris. Notre collègue, M. Étard, professeur à l'École de physique et de chimie industrielle, expose une série d'excellentes préparations, faites par ses élèves sous sa direction. A citer notamment comme attirant les regards une belle cristallisation artificielle de sulfure d'argent (argyrose). Nous voyons encore une fidèle reproduction du laboratoire municipal, objet depuis quelques mois de tant de controverses.

Le palais des Arts libéraux nous offre quelques parties intéressantes : la classe 15 (instruments de précision) avec ses balances, ses microscopes, etc. ; la classe 8 (enseignement supérieur). A signaler dans celle-ci les produits du laboratoire de M. Friedel,

à la Sorbonne (MM. Friedel, Combes, Patein, Béhal, Genvresse, Haller, Coloriano, Atanasesco, Boutzoureano, Gorgeu, etc.); quelques échantillons de minéraux reproduits artificiellement par M. Bourgeois, des préparations envoyées par la faculté de médecine de Montpellier, particulièrement de beaux chlorhydrates de chlorures métalliques préparés par M. Sabatier.

Nous retrouvons dans les salles voisines les installations d'appareils de laboratoire exposés par les principaux fabricants de Paris ; cette partie (classes 6, 7, 8 et 12) n'est pas sans ressemblance avec la classe 51. On y passe assez rapidement, en s'arrêtant seulement devant la Société centrale de produits chimiques, où M. Langlais nous fait voir une remarquable collection de magnifiques petits cristaux parfaitement définis, préparés spontanément, du jour au lendemain, par M. Wyrouboff, le cristallographe bien connu et dont quelques-uns n'ont pas une composition chimique encore bien déterminée.

Enfin, en terminant, M. Langlais nous montre un bel échantillon de phloroglucine $C^6H^6O^3$, un des triphénols de la benzine, dont l'acide pyrogallique était, jusqu'à ces derniers temps, de la plus grande importance industrielle en photographie. Certains de ces cristaux atteignent 7 à 8 centimètres de longueur et 50 à 60 grammes comme poids. Nous leur reprocherons cependant de n'être pas suffisamment incolores.

Il est plus de midi, la fatigue commence à se faire sentir, compliquée de la chaleur qui, sous ces galeries vitrées, est étouffante et insupportable. Quelques défections ont lieu, tandis que la plus grande partie reste à déjeuner dans quelques-uns des nombreux restaurants du Champ de Mars.

Est-ce à dire que, dans cette matinée, on ait vu tout ce qui peut intéresser un chimiste? Evidemment non. Aussi, une fois que chacun aura repris des forces, on va se séparer en petits groupes et continuer l'excursion, en se portant aux objets de ses études particulières. Parmi toutes les industries représentées à l'Exposition, il n'en est peut-être pas une seule qui ne fasse à la chimie un appel plus ou moins direct. Les uns iront donc voir la métallurgie, la céramique, la verrerie, la tannerie, la sucrerie, la teinture ; d'autres l'éclairage au gaz ou aux huiles minérales ; d'autres les poudres et salpêtres, les explosifs ; d'autres, enfin, les stations agricoles, la fabrication des vins et des bières, etc.

Mais avant de se séparer, la réunion de l'Association est heureuse de s'acquitter d'un devoir, en votant de chaleureux remerciements à M. Billaut, ainsi qu'aux camarades F. Jean, Alfroy, Langlais, Dubosc, Poulenc, Sonnié-Moret, Barthélemy, et en général à tous ceux qui, d'une manière quelconque, ont contribué à l'intérêt et à l'attrait de la visite.

Un Sociétaire.

Encre indienne.

Par B. Piffard.

(*Chemical News*, 25 janvier 1889.)

Je crois qu'on peut produire une couleur en apparence identique à l'encre indienne par l'action de l'acide sulfurique sur le camphre. Un excès de camphre peut être laissé quelque vingt-quatre heures dans l'acide sulfurique concentré ; il se résout en pareil cas en une masse gélatineuse de couleur faiblement rougeâtre. Cette masse chauffée produit une effervescence due à l'acide sulfureux, des fumées, et devient d'un noir intense. Par évaporation, l'acide sulfurique et le camphre en excès (il reste un excès des deux, parce que l'acide faible n'agit pas sur le camphre), peuvent être éliminés.

Le résidu appliqué sur le papier comme couleur, paraît à mes yeux non artistiques, être l'encre indienne.

Lorsqu'on le dissout dans l'eau, il reste indéfiniment sans donner de précipité. Il paraît bien dissous et non en suspension.

EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1889

La grande industrie chimique à l'Exposition universelle de 1889

Par M. P. KIENLEN, chimiste industriel.

(*Suite.* — Voir septembre, p. 1094.)

ACIDE SULFURIQUE.

Depuis l'introduction des tours de Gay-Lussac et de Glover, grâce auxquelles le fabricant a pu sensiblement doubler la capacité de production des chambres de plomb, en augmentant la masse de produits nitreux en roulement, et l'adoption de fours à dalles perfectionnés permettant de réaliser une désulfuration presque complète de la pyrite en poussière, la fabrication de l'acide sulfurique n'a fait aucun progrès important en ce qui concerne la disposition des appareils et aucune des méthodes nouvelles de fabrication, proposées dans le but d'éviter la construction des chambres de plomb, n'a pu se substituer à l'ancien procédé en usage depuis l'origine de l'industrie de l'acide sulfurique. Mais, dans ces dernières années, un certain nombre de savants se sont appliqués à l'étude des lois qui régissent les phénomènes chimiques de cette fabrication et les discussions auxquelles ont donné lieu les importants travaux qu'ils ont publiés, ont fait ressortir un ensemble de données théoriques sur les circonstances qui favorisent ou retardent les réactions des chambres de plomb, par l'observation desquelles le fabricant a été mis en mesure de conduire plus rationnellement sa fabrication et par suite d'obtenir une utilisation plus complète des matières premières mises en œuvre. A ce point de vue, il semble que la pratique n'ait plus grand chose à apprendre de la théorie, car dans les usines *bien installées* et conduites avec soin, les consommations de soufre et de nitrate paraissent avoir été réduites au minimum de perte inhérente à toute opération industrielle.

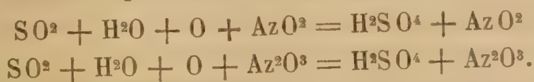
Actuellement, le principal *desideratum* de cette fabrication serait d'arriver à diminuer la grande capacité des appareils exigée par le jeu des réactions dans les chambres de plomb en réduisant le laps de temps relativement considérable nécessaire à leur achèvement. On pourra certainement le réaliser, dans un avenir prochain, soit par un système de fabrication qui permettrait d'obtenir un mélange plus intime des gaz entrant en réaction, soit en réduisant l'énorme proportion de gaz inerte qui les accompagne et les dilue inutilement, par la substitution de l'oxygène pur à l'oxygène atmosphérique. Déjà un certain nombre de propositions ont été faites dans ce sens; elles seront examinées dans le cours de cet article.

Parmi les travaux les plus remarquables publiés dans ces dernières années sur la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique, il convient de citer en tout premier lieu ceux de G. Lunge (1), partie en collaboration avec Naef, de F. Hurter (2), de K. Abraham (3), de Eschellmann (4), de F. Raschig (5), enfin les mémoires tout récents de A. Schertel (6) et de E. Sorel (7).

(1) *Berichte der deutschen Gesell.*, t. 12, p. 30; t. 14, p. 2196; t. 15, p. 448; t. 18, p. 1854; t. 21, p. 67, 3223. — *Chem. Ind.*, 1884, p. 5; 1885, p. 285 (Naef).
(2) *Wagner's Jahresber.*, t. 28, p. 241.
(3) *Dingl. Polytech. Journ.*, t. 245, p. 416.
(4) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1884, p. 134.
(5) *Ber. der. d. chem. Gesell.*, t. 20, p. 582, 1158.
(6) *Chem. Ind.*, 1889, p. 80.
(7) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, avril-mai 1889.

L'analyse de tous ces travaux, dont quelques-uns du reste ont été publiés en résumé ou en traduction littérale dans le *Moniteur scientifique* (1), nous entraînerait trop loin et serait en dehors du cadre de cet article (2) ; toutefois un résumé succinct des résultats intéressant plus particulièrement la fabrication et des conclusions qui en découlent pour la pratique, nous paraît devoir trouver sa place toute naturelle dans cette revue.

D'après Hurter (*loc. cit.*), les réactions qui entrent en jeu dans la fabrication de l'acide sulfurique peuvent s'exprimer par les équations suivantes :



$$SO^2 + H^2O + O + AzO^2 = H^2SO^4 + AzO^2$$
$$SO^2 + H^2O + O + Az^2O^3 = H^2SO^4 + Az^2O^3.$$

Les conclusions principales que l'auteur déduit de son étude dynamique de la fabrication, fondée sur les données de la pratique, sont les suivantes :

1° Le travail d'une chambre de plomb dépend principalement de la quantité de produits nitreux en roulement et de la concentration de l'acide condensé.

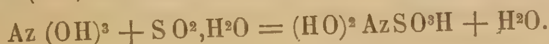
2° Dans un système composé de plusieurs chambres en communication, l'énergie du travail et l'excès de la température sur la température extérieure décroissent d'une chambre à l'autre en proportion géométrique.

3° La température de la première chambre est fonction du rapport entre la capacité de cette chambre et le volume total de l'appareil.

4° La meilleure composition du gaz est celle qui correspond à une teneur moyenne de 8 pour 100 d'oxygène dans les gaz à la sortie du Gay-Lussac, qu'ils soient produits par la combustion du soufre aussi bien que par celle de la pyrite.

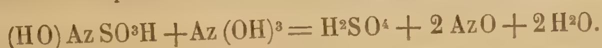
D'après F. Raschig (*loco citato*), la formation de l'acide sulfurique est due à un processus de condensation dans lequel l'acide dihydroxylaminesulfonique, joue le rôle principal. Elle s'opérerait, suivant cette théorie, en trois phases :

1° Une molécule d'acide azoteux normal $Az(OH)^3$ se combine avec une molécule d'acide sulfureux $SO(OH)^2$ à l'état d'acide dihydroxylaminesulfonique :



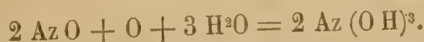
$$Az(OH)^3 + SO^2,H^2O = (HO)^2AzSO^3H + H^2O.$$

2° Décomposition de ce produit intermédiaire par l'acide azoteux en excès :



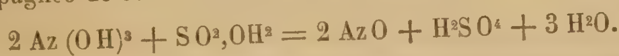
$$(HO)AzSO^3H + Az(OH)^3 = H^2SO^4 + 2\,AzO + 2\,H^2O.$$

3° Oxydation de l'oxyde azotique formé en acide azoteux :



$$2\,AzO + O + 3\,H^2O = 2\,Az(OH)^3.$$

Cette théorie explique pourquoi l'anhydride sulfureux ne réagit pas sur le trioxyde d'azote anhydre ; ensuite elle cadre bien avec ce fait d'expérience que la condensation de l'acide dans les chambres est le plus active lorsque sa densité ne dépasse pas 1.55 51°-52° Baumé), ce qui correspond à la composition $H^2SO^4,3H^2O$. En effet, en combinant les deux premières équations précédentes, on voit que la formation d'acide sulfurique est accompagnée de celle de 3 molécules d'eau :



$$2\,Az(OH)^3 + SO^2,OH^2 = 2\,AzO + H^2SO^4 + 3\,H^2O.$$

Enfin l'auteur prétend trouver, dans cette théorie, l'explication des pertes en produits nitreux qui se produisent dans les chambres de plomb ; en effet, l'acide dihydroxylaminesulfonique ne peut être décomposé en acide sulfurique et oxyde azotique que si chaque molécule se trouve en contact au moment de la décomposition avec 1 molécule d'acide nitreux. Si à ce moment il y a défaut d'acide nitreux, le composé intermédiaire

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1885, p. 339 ; 1888, p. 520, 1078.

(2) M. H. Gall, dans l'excellent article qu'il a publié sur l'industrie de l'acide sulfurique dans le Supplément du Dictionnaire de Wurtz, a donné un résumé très complet des travaux antérieurs de Winckler et de Weber, des mémoires de Hurter, de Lunge et Naef.

se dédouble en acide sulfurique et oxyde azoteux ; ou bien, en présence d'acide sulfureux, il donnera naissance à de l'acide hydroxylaminesulfonique et finalement à de l'ammoniaque. On a constaté en effet que l'acide des chambres renfermait toujours un peu d'ammoniaque lorsqu'il n'était pas nitreux.

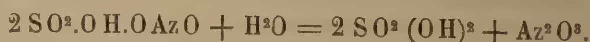
Cette théorie a été combattue par Lunge qui lui reproche de ne pas tenir compte de l'existence du sulfate de nitrosyle (cristaux des chambres de plomb) et de ne pas concorder suffisamment avec les faits. Le protoxyde d'azote, notamment, qui d'après la théorie de Raschig pourrait se produire abondamment, lorsque l'acide dihydroxylaminesulfonique ne rencontre pas un excès suffisant d'acide azoteux, n'a jamais été rencontré en grandes quantités dans les gaz des chambres de plomb. Elle ne peut donc s'appliquer qu'à des réactions tout à fait secondaires et sans importance.

D'après Lunge, le sulfate de nitrosyle joue le rôle prépondérant dans le mécanisme chimique de la formation de l'acide des chambres. Ce composé prend naissance par la combinaison de l'anhydride sulfureux, de la vapeur d'eau, du trioxyde d'azote et de l'oxygène :



$$2\,SO^2 + Az^2O^3 + 2\,O + H^2O = 2\,SO^2.OH.OAzO$$

et est immédiatement décomposé, en présence d'un excès de vapeur d'eau, en acide sulfurique et trioxyde d'azote :



$$2\,SO^2.OH.OAzO + H^2O = 2\,SO^2\,(OH)^2 + Az^2O^3.$$

Toutefois, en tête de la première chambre, en présence d'un excès de vapeurs sulfureuses, le sulfate de nitrosyle est dénitrifié et l'oxyde azotique formé reconstitue, avec l'acide sulfureux, l'eau et l'oxygène les cristaux de chambre de plomb :



$$2\,SO^2.OH.OAzO + SO^2 + 2\,H^2O = 3\,SO^4H^2 + AzO$$



$$2\,AzO + 2\,SO^2 + 3\,O + H^2O = 2\,SO^2.OH.OAzO.$$

Ce même composé peut encore prendre naissance accessoirement par la réaction de l'acide sulfureux sur l'acide azotique :



$$SO^2 + AzO^2.OH = SO^2.OH.OAzO.$$

Quant à la transformation directe de l'acide sulfureux en acide sulfurique par la réduction du peroxyde ou du trioxyde d'azote, ainsi que l'admettait l'ancienne théorie, elle n'a lieu très certainement que dans une proportion insignifiante. En marche normale le peroxyde d'azote n'existe pas dans les gaz des chambres de plomb, l'oxyde azotique lui-même ne se produit qu'au début du cycle, par une réaction secondaire, et contribue ensuite à la formation de l'acide nitroso-sulfurique. Ainsi, d'après la théorie de Lunge, la formation de l'acide sulfurique est déterminée, non par une succession de réductions et d'oxydations, mais par une condensation du trioxyde ou de l'oxyde azotique avec l'acide sulfureux et l'oxygène, sous forme de sulfate de nitrosyle que l'eau dédouble en acide sulfurique avec régénération de l'acide azoteux.

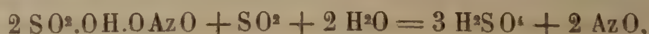
D'après les essais de Lunge et Naef, la teneur des gaz en acide sulfureux décroît rapidement et tombe de 7 pour 100 à l'entrée à 1.7 — 1,9 pour 100, au milieu de la première chambre ; il en résulte que 70 pour 100 de l'acide sulfureux sont transformés en acide sulfurique dans la première partie de la première chambre, ce qui est conforme aux résultats obtenus expérimentalement par Hurter. La teneur des gaz reste à peu près stationnaire dans la seconde partie de la chambre, mais les réactions reprennent avec une énergie nouvelle dès l'entrée des gaz dans la seconde chambre : au milieu de cette chambre leur teneur n'est plus que de 0.2 à 0.4 pour 100, 20 pour 100 de l'acide sulfureux ont donc été transformés pendant ce trajet en acide sulfurique. A partir de ce point et jusqu'à l'extrémité du système, l'oxydation ne se poursuit que fort lentement en raison de l'énorme dilution des gaz utiles. Lorsque l'alimentation en vapeurs nitreuses est insuffisante, la teneur en acide sulfureux diminue moins rapidement et l'oxydation se poursuit avec plus d'énergie dans les

deuxième et troisième chambres. Ces phénomènes s'expliquent tout naturellement si l'on considère que dans la dernière partie de la chambre, les molécules d'acide sulfureux diluées dans une proportion de gaz inertes qui atteint 90 pour 100 ne sont plus suffisamment en contact avec les molécules d'acide nitreux et d'oxygène ; un mélange plus intime, facilité par une légère pression, se produit après le passage des gaz dans les tuyaux de communication et rapproche les molécules des trois gaz actifs qui peuvent ainsi rentrer en réaction. Il en résulte que le meilleur système de chambres de plomb serait celui composé d'un grand nombre de petites chambres communiquant entre elles, mais cette disposition n'est guère réalisable pour des raisons d'économie. Toutefois, comme il paraît bien établi qu'il est avantageux de faire passer les gaz à travers une série de tuyaux de communication, on est revenu aujourd'hui aux appareils composés de plusieurs corps, de trois au moins, et l'on renonce généralement à la construction des systèmes binaires, composés d'une chambre très vaste, dite chambre forte, et d'une petite chambre ou tambour de queue, dite chambre faible.

En marche normale on ne trouve que du trioxyde d'azote dans le mélange gazeux au sortir de la dernière chambre. Dans certaines conditions il peut se former de l'oxyde azoteux par la réaction de l'acide sulfureux sur le trioxyde d'azote ; mais cette réduction ne peut avoir lieu qu'en présence d'un excès d'eau ou d'un acide sulfurique plus étendu qu'il ne doit l'être en marche normale, dans les chambres de plomb. Cette cause de « perte chimique » de produits nitreux est donc peu importante et n'atteint sans doute pas 0.5 de nitrate pour 100 de soufre. La formation accidentelle de peroxyde d'azote dans les gaz en queue du système peut constituer une cause de perte bien plus importante. Elle se traduit par une condensation d'acide azotique dans l'acide de cuvette de la dernière chambre, mais non dans l'acide nitreux du condenseur, car le coke et peut-être aussi des traces d'acide sulfureux qui ont échappé à l'oxydation réduisent l'acide azotique. Certains fabricants veulent attribuer à cette même cause le dégagement de vapeurs rutilantes que l'on constate parfois à la sortie des gaz du condenseur. Lunge a démontré que la production de peroxyde d'azote est complètement indépendante de la proportion d'oxygène contenu dans les gaz et qu'elle peut avoir lieu tout aussi bien en présence d'un excès que d'un défaut de ce gaz ; elle est occasionnée uniquement par un excès d'alimentation en vapeurs nitreuses. Dans ce cas, l'oxydation de l'acide sulfureux est terminée dans les premières parties du système et la dernière chambre n'en renferme plus que des traces à peine décelables, de telle sorte que la condensation de l'acide sulfurique y fait absolument défaut. Le trioxyde d'azote ne rencontrant plus de molécules gazeuses avec lesquelles il puisse former l'acide nitrososulfurique, s'oxyde partiellement à l'état de peroxyde d'azote, en présence d'un grand excès d'air ; une partie du peroxyde formé entre en réaction avec l'acide de cuvette avec formation de cristaux de chambres de plomb et d'acide azotique ; une autre partie s'échappe avec les gaz et se rend dans le Gay-Lussac, dans lequel il est incomplètement condensé, non que ce gaz ne soit pas absorbable par l'acide à 60°, mais parce que cette proportion anormale de vapeurs nitreuses n'est pas en rapport avec la faculté d'absorption de l'appareil, dont les dimensions et le fonctionnement ont été calculés pour une marche normale. La connaissance de ces faits explique le peu de succès obtenu dans une fabrication bien conduite par le procédé Lasne et Benker dont il sera question plus loin.

La théorie de Lunge explique d'une manière fort satisfaisante la nécessité bien reconnue par tous les fabricants de maintenir dans les gaz une forte proportion de produits nitreux et d'oxygène en vue d'assurer la marche normale des appareils et d'obtenir une oxydation aussi complète que possible de l'acide sulfureux. Tous les praticiens savent qu'une insuffisance dans l'alimentation en produits nitreux, facilement reconnaissable à la couleur du mélange gazeux qui pâlit et prend une teinte grise et à l'abaissement de la température au-dessous du point exigé pour un bon travail, a pour conséquence non seulement le ralentissement ou même l'arrêt complet de la condensation d'acide sulfurique dans les dernières parties du système, mais

encore la diminution rapide du capital nitreux en roulement dans les gaz. En effet, dans ces conditions, le sulfate de nitrosyle, en présence d'un excès d'acide sulfureux, se trouvera décomposé avec formation d'oxyde azotique suivant l'équation :



$$2\,SO^2.OH.OAzO + SO^2 + 2\,H^2O = 3\,H^2SO^4 + 2\,AzO,$$

et comme, d'une part, la température s'est abaissée au-dessous du minimum nécessaire pour l'accomplissement des réactions et que de l'autre les molécules d'oxygène, diluées dans une forte proportion d'azote, n'ont plus un espace suffisant à parcourir pour leur permettre de réagir sur les autres molécules gazeuses suivant l'équation :



$$2\,SO^2 + 2\,AzO + 3\,O + H^2O = 2\,SO^2.OH.OAzO$$

le sulfate de nitrosyle, agent principal de la production d'acide sulfurique, ne pourra plus se régénérer et il se dégagera, à la sortie des chambres, de l'oxygène, de l'acide sulfureux et de l'oxyde azotique libres, il en résulte une perte considérable en produits nitreux due aux causes suivantes :

1° L'oxyde azotique traverse le condenseur sans être absorbé et se dégage dans l'atmosphère en produisant des fumées rouges ;

2° Une partie de l'oxyde azotique se combine avec l'oxygène et la vapeur d'eau en excès pour former de l'acide azotique qui se condense dans l'acide sulfurique de la cuvette ;

3° L'atmosphère de la chambre étant dépouillée d'acide sulfurique et chargée de vapeurs d'eau, l'oxyde azotique peut être partiellement réduit en oxyde azoteux par suite de la prédominance de l'acide sulfureux ;

4° De l'acide sulfureux libre sort des chambres et, traversant le condenseur, y détermine la décomposition de l'acide nitreux en mettant du bioxyde d'azote en liberté.

Ces phénomènes expliquent pourquoi, lorsque par suite d'une économie mal comprise en produits nitreux, cette « maladie » des chambres de plomb s'est produite, il faut, pour rétablir une marche normale, dépenser une proportion de nitrate infiniment plus élevée que celle qu'on avait espéré économiser si mal à propos.

Les essais entrepris tout récemment par A. Schertel dans la fabrique d'acide de Halsbrüke, ont confirmé en tous points les observations sur lesquelles s'appuie la théorie de Lunge. L'auteur a notamment démontré expérimentalement la présence du sulfate de nitrosyle dans l'atmosphère d'une chambre de plomb en marche normale : les gaz, au sortir de la première chambre d'un système étaient dirigés à travers un tuyau de plomb rempli de coke qui, après avoir plongé sous la deuxième chambre, faisait retour dans la paroi de tête de la chambre. Après avoir laissé passer les gaz pendant plusieurs semaines, on constata la présence de cristaux de chambres de plomb, nettement formés, qui s'étaient déposés sur le coke dans le sens de la circulation des gaz, quoique la concentration de l'acide condensé dans le tuyau n'ait jamais été supérieure à 47°-48° Baumé, c'est-à-dire inférieure au degré moyen de l'acide des chambres.

E. Sorel, dans l'importante étude qu'il vient de publier sur la fabrication de l'acide sulfurique, formule une théorie un peu différente de celle de Lunge. Tout en reconnaissant à l'acide nitrososulfurique un rôle important dans la formation de l'acide sulfurique, il envisage le mécanisme chimique qui lui donne naissance comme une série d'oxydations et de réductions successives des composés de l'azote, sous l'influence des variations de concentration et de température de l'acide sulfurique condensé. En présence d'acide concentré, l'oxyde azotique et l'acide sulfureux donnent naissance à du sulfate de nitrosyle, l'acide sulfurique venant à se diluer, ce produit intermédiaire se dédouble en acide sulfurique et en trioxyde d'azote qui peut oxyder directement l'acide sulfureux. Les réactions principales et successives qui se passent seraient les suivantes :



$$2\,SO^2 + 2\,AzO + 3\,O + H^2O = 2\,SO^2.OH.AzO,$$



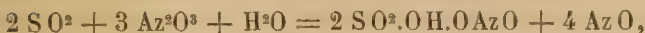
$$2\,AzO + O = Az^2O^3,$$



$$2\,AzO + O^2 = Az^2O^4,$$



$$2\,SO^2 + Az^2O^3 + 2\,O + H^2O = 2\,SO^2.OH.O\,AzO,$$



$$2\,SO^2 + 3\,Az^2O^3 + H^2O = 2\,SO^2.OH.OAzO + 4\,AzO,$$



$$2\,SO^2 + 2\,Az^2O^3 + H^2O = 2\,SO^2OH.OAzO + Az\,O,$$

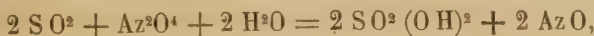


$$2\,SO^2.OH.OAzO + H^2O\ 2\,SO^2\,(OH)^2 + Az^2O^3,$$

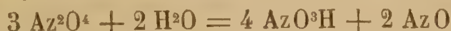


$$SO^2 + Az^2O^3 + H^2O = SO^2\,(OH)^2 + 2\,AzO,$$

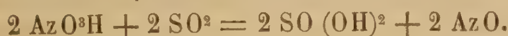
auxquelles peuvent s'ajouter accessoirement les réactions suivantes :



$$2\,SO^2 + Az^2O^4 + 2\,H^2O = 2\,SO^2\,(OH)^2 + 2\,AzO,$$



$$3\,Az^2O^4 + 2\,H^2O = 4\,AzO^3H + 2\,AzO$$



$$2\,AzO^3H + 2\,SO^2 = 2\,SO\,(OH)^2 + 2\,AzO.$$

Dans le cours de son étude, l'auteur démontre que c'est l'abaissement de température sur les parois des chambres qui fait renaître le procédé de fabrication : les tuyaux de communication des chambres constituent une surface rayonnante à la faveur de laquelle les gaz se refroidissent, de l'eau se condense sur le brouillard acide et met en liberté une grande quantité d'acide nitreux, qui permet aux réactions de se reproduire avec une nouvelle énergie. Cette recrudescence de la condensation de l'acide sulfurique, après le passage des gaz d'une chambre à l'autre, avait été précédemment déjà constatée par Lunge, qui l'attribuait à un mélange plus intime des molécules gazeuses dans un espace rétréci et sous une légère pression. Sorel fait remarquer que le mélange gazeux ayant une constitution uniforme dans les différents points d'une section transversale des chambres, cette explication ne peut être admise.

En matière de conclusion pour la pratique, Sorel émet l'idée que l'on pourrait modifier avantageusement le fonctionnement des appareils à acide sulfurique en dirigeant les gaz dans une série de tuyaux réfrigérants ou de petites tours à la rencontre d'une pluie d'acide à 60°. Dans l'application industrielle, de ce dispositif, il faudrait nécessairement tenir compte du dégagement considérable de chaleur qui se produirait dans les tuyaux ou les tours. Telle a été sans doute la pierre d'achoppement du procédé Thyss, breveté en 1884 et dont le principe paraissait pourtant fort rationnel et est conforme avec la nouvelle théorie de Sorel. D'après ce procédé le mélange des gaz dans les chambres de plomb est favorisé par leur passage à travers un grand nombre de plaques de plomb, perforées de trous sur lesquelles l'acide sulfurique aqueux se condense et détermine ensuite la décomposition du sulfate de nitrosyle.

Les plaques de plomb, espacées de 45 centimètres et supportées par 15 poteaux sont disposées en colonnes dans l'intérieur de la chambre et alternent dans le sens de la largeur de la chambre avec des espaces vides de manière à former un échiquier de compartiments pleins et de compartiments vides au nombre de 12. Les gaz traversent la première colonne de haut en bas, pénètrent ensuite dans le deuxième compartiment voisin qui est vide et s'y élèvent pour redescendre dans le troisième compartiment plein et ainsi de suite jusque dans le dernier compartiment dans lequel ils sont aspirés pa. un exhausteur et dirigés dans la cheminée. Ce procédé a, paraît-il, donné de bons résultats dans la fabrique de M. Nobel, à Bakou, dirigée par M. Thyss, mais il a été essayé sans succès à Nantes, dans l'usine de MM. Pilon, frères, sans doute par suite d'une trop grande concentration de chaleur dans les compartiments pleins, ce qui devait non seulement nuire aux réactions, mais encore entraîner une usure très rapide des plaques de plomb.

Dans une modification de l'appareil Thyss, imaginée par A. Meyer, on forçait les gaz à circuler en zigzag autour de plaques de plomb disposées dans des tourelles placées

dans l'intérieur des chambres. On obtenait ainsi, par mètre cube, une production d'acide presque quadruple de celle réalisable dans les chambres de plomb ordinaires; mais ce procédé dut être abandonné, car, le tirage étant très défectueux, la pyrite se désulfurait fort mal dans les fours, la décomposition du nitrate était incomplète, l'acide condensé dans la première chambre marquait à peine 41° Baumé et l'on n'obtenait de 100 kilogrammes de pyrite à 48 pour 100 que 115 kilogrammes de monohydrate sulfurique, avec une consommation de nitrate d'au moins 5 pour 100 de l'acide produit et une dépense de vapeur d'un tiers plus considérable que dans le procédé ordinaire. Au bout de douze mois à peine de fonctionnement, la dernière tourelle était fortement endommagée et presque hors d'usage. En outre, l'appareil Thyss exige, suivant sa construction, à production égale, deux à quatre fois plus de plomb qu'un système de chambres ordinaires.

Lunge a proposé tout récemment (1) d'appliquer à la fabrication de l'acide sulfurique, en les modifiant spécialement dans ce but, les tours de condensation à plateaux qu'il a brevetées en 1885, en collaboration avec L. Rohrmann, pour la condensation de l'acide chlorhydrique, de l'acide nitrique, etc., et en général pour déterminer un contact intime entre un gaz et un liquide. L'appareil breveté pour la condensation des gaz acides consiste en une colonne en poterie composée d'une série de plateaux percillés de trous de 5 à 10 millimètres de diamètre et superposés de manière que chaque plateau forme joint hydraulique dans le plateau immédiatement inférieur à l'aide d'une rigole qui règne sur leur circonférence.

La disposition des trous est telle que les gaz pénétrant à la partie inférieure de la tour et le liquide distribué au sommet soient amenés à un état de division très grand et que le plateau soit toujours recouvert d'une mince nappe liquide, sans cesse renouvelée, qui présente aux gaz une vaste surface de condensation.

L'application de ce principe de condensation des gaz à la fabrication de l'acide sulfurique favoriserait singulièrement, d'après Lunge, l'accomplissement des réactions et permettrait de diminuer dans une très forte proportion le volume des appareils. Il suffirait, dans ce but, d'entourer la colonne d'une enveloppe extérieure pour assurer son étanchéité et son imperméabilité; la réfrigération de l'appareil pourrait être déterminée de la manière la plus avantageuse dans la tour elle-même par l'évaporation de l'eau qu'on y ferait ruisseler et qui fournirait la vapeur nécessaire aux réactions. Au besoin, on pourrait facilement, s'il était nécessaire, recourir à une réfrigération des parois extérieures de la tour. L'appareil se composerait d'une tour cylindrique en plomb de $0^m,90$ à 1 mètre de diamètre et de 4 mètres à $4^m,50$ de hauteur, à l'intérieur de laquelle on disposerait, au nombre de 25 à 40, une série de plateaux en terre réfractaire, percillés de trous et disposés comme pour une colonne de condensation, reposant librement sur des cornières faisant corps avec une enveloppe intérieure en terre réfractaire et inattaquable aux acides, qui protégerait le plomb. On ferait ruisseler dans la tour une quantité d'eau ou d'acide sulfurique étendu à 35° en quantité telle que, par suite de l'évaporation, la température ne puisse s'élever au-dessus de 70 à 80°. En employant de l'acide sulfurique à 35°, on n'aurait pas à craindre une réduction des produits nitreux en oxyde azoteux, qui pourrait s'opérer en présence d'un excès de vapeur d'eau et de gaz sulfureux.

Dans les anciens systèmes de chambres de plomb, on pourrait facilement appliquer ce procédé en remplaçant les tuyaux de communication par des tours à plateaux. On augmenterait ainsi très certainement la production de l'appareil. Toutefois, comme la majeure partie de l'acide fabriqué se condense déjà dans la première chambre, cette adaptation ne pourra pas donner tous les résultats qu'on peut espérer de l'emploi des tours. On sait, en effet, d'après les essais de Lunge et Naef, confirmés récemment par Schertel et Sorel, que la moitié au moins d'une chambre de tête de 30 à 40 mètres de

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1889. *Heft.*, 14.

longueur est presque inactive. Dans la construction d'un nouvel appareil, on pourrait donc avantageusement adopter la disposition suivante : une chambre de tête d'environ 10 à 15 mètres de longueur sur 6 mètres de largeur et de hauteur, recevant les gaz au sortir du glover, une ou plusieurs tours à plateaux reliées entre elles, une deuxième petite chambre, une tour, un tambour pour sécher les gaz, et enfin une tour fonctionnant comme Gay-Lussac. S'il était nécessaire, on pourrait activer le tirage à l'aide d'un Koerting placé en queue du système; mais cela sera probablement inutile, l'active condensation des gaz dans les tours devant, à elle seule, déterminer une aspiration suffisante.

Dans ces dernières années, du reste, un grand nombre de propositions ont été faites dans le but d'accélérer le procédé de fabrication de l'acide sulfurique et de diminuer le volume des appareils. *Th. Richters*, à Breslau (brevet allemand, 1881), opère le mélange intime des gaz à l'aide d'un injecteur Koerting, qui les puise au fond de la chambre de plomb, à peu de distance de la cuvette, et les refoule sous le ciel contre une lame de plomb qui agit comme diviseur. *Finch* et *Willoughby*, à Glasgow (brevet anglais, 1884), veulent faire réagir les gaz sous pression : au sortir du Glover, le mélange gazeux est aspiré par une pompe et refoulé dans une tour, au pied de laquelle l'acide condensé s'écoule, par un tuyau muni d'une soupape. Les gaz s'échappent à la partie supérieure par une soupape dont on règle la charge suivant la pression qui doit régner dans la tour, les réactions s'achèvent dans une deuxième tour semblable à la première, les gaz non condensés sont dirigés ensuite dans une tour de Gay-Lussac.

Haenisch et *Schroeder* proposent d'alimenter les chambres de plomb avec des gaz riches en acide sulfureux, obtenus par le procédé qu'ils ont breveté en 1883 pour la condensation de l'acide sulfureux des gaz de grillage, et qui a été décrit dans l'article précédent. La solution d'acide sulfureux, chauffée à 100°, est pulvérisée à la rencontre d'un courant d'air; on obtient ainsi facilement des gaz environ deux fois plus riches en acide sulfureux que ceux provenant de la combustion du soufre, soit 20-24 pour 100 SO^2; il en résulte que, pour une même production d'acide, le cube des chambres pourra être diminué de près de la moitié, par suite de la moins grande dilution des molécules de gaz actifs, les réactions s'opéreront avec plus d'énergie et la dépense en nitrate sera sensiblement diminuée. Ce procédé a été appliqué en Allemagne, dans les fabriques d'acide sulfurique métallurgiques auxquelles il s'applique tout spécialement. En France, où l'on emploie pour la fabrication de l'acide sulfurique des pyrites riches, ce procédé ne présenterait pas d'intérêt, car l'économie qu'il permettrait de réaliser sur le volume des appareils serait largement contrebalancée par les frais d'installation des appareils pour l'obtention de la dissolution aqueuse d'acide sulfurique.

La pyrite généralement consommée dans la plupart des usines françaises est celle de Sain-Bel, près Lyon, appartenant à la compagnie de Saint-Gobain. Elle titre 51 à 52 pour 100 de soufre, est exempte d'arsenic, mais contient des traces sensibles de sélénium qui se dépose partiellement, au cours de la fabrication, dans la tour de Glover, dans les boues des chambres de plomb, et que l'on retrouve jusque dans la fabrication du sulfate de soude, dans l'acide chlorhydrique. Les boues qui se déposent dans les premières bombonnes de condensation de cet acide sont souvent assez riches en sélénium pour en permettre l'extraction, qui présente un certain intérêt depuis les récentes applications que ce métalloïde a reçues en photo-électricité. La Société de Saint-Gobain et la Société Malétra exposent, dans leurs vitrines, de belles plaques de sélénium et du sélénium grenaillé retiré de la pyrite.

Jusque dans ces dernières années, la plupart des usines du midi de la France brûlaient des pyrites du Gard ou de l'Ardèche, provenant des gisements de Saint-Julien et du Soulier (Gard) et de Soyons (Ardèche), appartenant à la compagnie Péchiney. La pyrite de Soyons, de la meilleure qualité, titre en grande moyenne 42.50 pour 100 de soufre combustible; elle a le grave inconvénient de renfermer une forte proportion d'arsenic et d'antimoine (près de 1 pour 100) et de se désulfurer fort mal, tant dans les fours à roches que dans les fours à poussière. Les résidus de grillage sont sans aucune

valeur et contiennent encore 4.50 à 5 pour 100 de soufre. Les acides obtenus par le traitement de cette pyrite sont très arsénieux, ainsi que l'acide chlorhydrique résultant de la décomposition du sel par l'acide du Glover; quoiqu'une partie de l'acide arsénieux formé pendant le grillage se dépose dans la chambre à poussière, on en retrouve abondamment à l'état d'incrustations ou de dépôts dans les réfrigérants de l'acide du Glover, dans les boues des chambres de plomb, dans les tuyaux de communication et jusque dans la tour de Gay-Lussac, dont la garniture et les parois intérieures se recouvrent à la longue d'une couche très dure d'acides arsénieux et antimonieux dont il est impossible de se débarrasser par simple lavage. Cette présence de l'arsenic et de l'antimoine dans les acides bruts de fabrication persiste longtemps après que l'on a renoncé à l'emploi de cette matière première, quel que soit le soin apporté au recurage des appareils, sans doute parce que la maçonnerie des fours, des chambres à poussière, etc., en reste imprégnée. Ces inconvénients et les exigences toujours croissantes du commerce pour la pureté de l'acide sulfurique concentré ont déterminé récemment la plupart des usines du Midi à se rendre tributaires de la compagnie de Saint-Gobain, en ce qui concerne leur consommation de pyrite.

Récemment, une nouvelle pyrite, celle d'Aguas Tenidas (Espagne) a été offerte à l'industrie de l'acide sulfurique. C'est une pyrite de fer non cuivreuse, titrant environ 53 pour 100 de soufre, avec des traces d'arsenic et de sélénium, qui pourrait fort bien soutenir la concurrence avec la pyrite de Sain-Bel. Nous ignorons si son emploi a pu s'introduire jusqu'à présent dans une fabrique française, la plupart des grands établissements étant encore liés par traités avec la compagnie de Saint-Gobain, qui a notablement baissé ses prix de vente pour cette matière première. La pyrite Sain-Bel, en roches ou en poussières, qui était facturée il y a quelques années à peine 36 fr. 50 la tonne, avec remise de 10.50 pour 100 pour un marché d'une durée de cinq à six ans, est livrée aujourd'hui à raison de 27 francs la tonne, marchandise rendue à l'usine. En admettant la teneur moyenne en soufre à 51.5 pour 100, ce prix correspond à 5 fr. 24 les 100 kilogrammes de soufre. La compagnie d'exploitation des minerais de Rio-Tinto brûle, dans son usine de l'Estaque, près Marseille, la pyrite cuivreuse de Rio-Tinto au titre moyen de 48 pour 100 de soufre et retire le cuivre et l'argent des résidus par un procédé qui sera décrit plus loin. La pyrite en roche se désulfure bien dans les fours à cuves, les résidus ne contiennent que 2 pour 100 de soufre environ, mais le menu provenant du concassage de la pyrite, brûlé dans les fours à dalles, laisse des cendres titrant encore 3.50 à 4 pour 100 de soufre.

Les fours à pyrite généralement usités dans la plupart des usines françaises sont des fours à dalles, système Malétra, plus ou moins modifiés. Ils sont trop connus pour qu'il soit utile d'en donner la description. Lorsqu'ils sont bien conduits et que la charge ne dépasse pas 30 à 35 kilogrammes au maximum par mètre carré de surface de chauffe et par 24 heures, ils permettent une très bonne désulfuration de la pyrite, les résidus ne contenant en moyenne que 0.7 pour 100 de soufre.

Les opérations se font généralement de quatre en quatre heures; comme le four est à six étages (en comprenant la sole), il en résulte que la pyrite séjourne pendant 24 heures dans le four. En bonne allure, l'étage supérieur doit être au rouge bien clair, la chaleur baisse graduellement en descendant, le dernier compartiment devant être à peine lumineux.

La Société des produits chimiques d'Hautmont a exposé le modèle d'un four à griller les blendes dont la construction est à peu près celle du four breveté par *J. Grillo*, à Neumühl Hamborn en 1884, sur le principe des fours à moufle précédemment imaginés par Eichhorn et Liebig pour l'usine « la Rhenania ».

On sait que, par suite de leur teneur peu élevée en soufre, le grillage des blendes ne peut s'effectuer que sous l'influence de la chaleur communiquée par une source extérieure. Le four Grillo, comme le four Eichhorn et Liebig, est basé sur le principe des fours à étages Malétra, mais les tablettes sur lesquelles s'effectue le grillage du minerai constituent en réalité autant de chambres à combustion chauffées extérieurement,

comme un moufle, par les gaz d'un foyer ou d'un gazogène. Le four est à deux compartiments adossés dans le sens de la profondeur, chaque compartiment comprend trois chambres de combustion; la blende, finement pulvérisée, est introduite par un entonnoir dans la chambre supérieure du premier compartiment et étalée sur toute la longueur de la sole, elle est ensuite repoussée, à travers une ouverture, dans le compartiment contigu sur la sole du moufle supérieur et descend ainsi, de moufle en moufle, en alternant de compartiment jusque sur la sole inférieure pour tomber ensuite dans le cendrier. L'emploi de ces fours permet, paraît-il, de désulfurer la blende à 1 pour 100 et même au-dessous.

Parmi les fours à pyrite nouveaux proposés dans ces dernières années, citons celui de *Mason* (brevet anglais, 1880) dans lequel la pyrite menue est amenée continuellement, par une vis d'Archimède, dans un entonnoir qui la déverse sur la sole légèrement inclinée du four. La pyrite est transportée mécaniquement d'une extrémité de la sole à l'autre par une série de cylindres cannelés, en fonte ou en terre réfractaire, à axes parallèles, qui reçoivent simultanément, par un engrenage extérieur à la maçonnerie du four, un mouvement de rotation très lent. Ce four ne paraît pas s'être introduit dans la pratique, au moins en France.

La fabrication de l'acide sulfurique au soufre est aujourd'hui très restreinte en France et ne présente plus guère d'intérêt, car l'acide concentré, préparé avec la pyrite Sain-Bel, est très pur et ne contient que des traces de fer lorsqu'on dispose de chambres à poussières d'une capacité suffisante; elle est, croyons-nous, limitée à une fabrique située à Marseille. La généralisation probable de la régénération du soufre des marcs de soude par le procédé Chance et Claus permettra du reste d'obtenir couramment de grandes quantités d'acide sulfurique, presque chimiquement pur, par la combustion de l'hydrogène sulfuré.

Nous avons mentionné, dans notre article précédent, que cette fabrication était déjà réalisée depuis trois ans dans l'usine de la Société marseillaise du sulfure de carbone, par la combustion des gaz non condensés des cornues à sulfure de carbone qui consistent principalement en hydrogène sulfuré. Lors de l'installation du procédé de régénération par la méthode Schaffner et Helbig, dans l'usine d'Oldbury, la majeure partie de l'hydrogène sulfuré, dégagé des marcs de soude par la solution de chlorure de magnésium, était également convertie, après combustion, en acide sulfurique.

La combustion de l'hydrogène sulfuré n'est pas sans présenter quelques difficultés pour être complète et exige certaines précautions que nous allons décrire sommairement. La première condition à réaliser est que l'on puisse régler avec précision l'accès de l'hydrogène sulfuré et de l'air dans les fours à combustion, et que le gaz arrive toujours dans les brûleurs sous une pression constante.

A l'usine de la Société marseillaise, les gaz, au sortir des cornues, sont d'abord enmagasinés, dans un gazomètre, sous une couche d'huile lourde de schiste; ils traversent ensuite, avant de se rendre aux brûleurs, un régulateur de pression, système Siry-Lizard, semblable à ceux en usage dans les usines à gaz, intercalé entre le gazomètre et la conduite d'amenée aux fours.

Le four breveté par M. *E. Lombard*, en 1886, pour la combustion de l'hydrogène sulfuré, quelle qu'en soit la source, est un four à étages comprenant deux compartiments séparés par une cloison en briques réfractaires et mesurant $2^m,30$ de profondeur intérieure.

L'enveloppe des fours est en maçonnerie ordinaire, sauf l'intérieur qui est construit en matériaux réfractaires siliceux; les étages, au nombre de quatre, ont 2 mètres de longueur sur $0^m,40$ de largeur et sont formés par des dalles réfractaires de $0^m,40 \times 0^m,50$ encastrées dans la maçonnerie des deux côtés extérieurs et supportées à l'intérieur par des briques réfractaires sur plat. Les dalles ont l'épaisseur des briques ordinaires.

L'étage supérieur occupe en longueur et en largeur toute la section du four et est formé par des plaques percillées de trous pour le passage du gaz; les autres étages

forment cloisons à ouvertures contrariées, l'espace vide laissé pour le passage des gaz mesurant 0m,30 sur 0m,40.

Chaque four reçoit à sa base quatre brûleurs à gaz hydrogène sulfuré et deux tubes à air pour entretenir la combustion; ces six tubes sont disposés trois par trois, le tube à air occupant le centre entre deux brûleurs; les brûleurs sont en terre réfractaire de 0m,01 d'épaisseur, ils mesurent 2 mètres de longueur et 0m,04 de diamètre intérieur, ils portent sur leur face supérieure des stries ou un pointillé pour diviser les gaz, et pénètrent jusqu'aux 2/3 environ de leur longueur dans le four. Ils sont reliés, dans la partie non sciée de 0m,50, avec un tube en fonte portant un robinet pour régler l'arrivée du gaz, et relié lui-même avec la conduite principale du gaz qui se trouve dans une fosse au-devant des fours, à une profondeur telle qu'un ouvrier surveillant la marche des fours puisse observer facilement la façon dont s'opère la combustion. Les tubes à air ont un diamètre de 0m,06 et portent une douille en fer qui permet de régler à volonté l'entrée de l'air.

Les produits de la construction se rendent dans un carneau collecteur mesurant 0m,45 × 0m,60 situé au-dessus des fours, ils pénètrent ensuite dans une petite chambre à poussière, puis dans le glover. La hauteur totale des fours du sol au bas du carneau est de 1m,77.

La pression du gaz est de 0m,04 d'épaisseur d'eau. Ce four a donné d'excellents résultats et permet de réaliser une combustion très complète de l'hydrogène sulfuré.

A Oldbury, l'hydrogène sulfuré dégagé des marcs de soude par la solution de chlorure de magnésium à une température voisine de 100° traversait, au sortir des « régénérateurs », d'abord une couche d'eau, puis un condenseur consistant en une série de tubes verticaux en fer dans lesquels se condensait la vapeur d'eau entraînée et était ensuite enmagasiné dans un gazomètre d'une capacité de 30,000 pieds cubes (850 mètres cubes).

Le gaz arrivant dans les fours sous pression constante et l'accès de l'air étant réglé avec soin, la combustion de l'hydrogène sulfuré ne présente aucune difficulté, le gaz brûle dans les brûleurs aussi tranquillement qu'une flamme de gaz d'éclairage. Mais si l'on n'observe que ces précautions, la combustion du gaz sera fort incomplète, le rendement du soufre mauvais et la consommation de nitrate très considérable.

Dans une usine où l'on traitait les marcs de soude, suivant une variante du procédé Schaffner et Helbig déjà proposée en 1861 par *Pécoul*, par les eaux mères du salin avoisinant, contenant environ 300 grammes $MgCl^2$ par litre et pesant 30-31° Baumé, l'hydrogène sulfuré dégagé dans les régénérateurs était directement dirigé dans des fours à cuves par une conduite en plomb raccordée avec un tuyautage en fer et allumé dans un brûleur en terre réfractaire au contact d'une couche incandescente de pyrite presque consommée. L'appareil était alimenté, d'une manière intermittente, alternativement par les gaz de la combustion de l'hydrogène sulfuré et par les gaz de pyrite ou simultanément par les deux.

Le mélange de charrée et d'eaux mères était chauffé par injection de vapeur dans les régénérateurs, le dégagement gazeux se produisait généralement très brusquement et parfois avec une grande violence entre 50 et 60c; il continuait ensuite en s'affaiblissant jusque vers 100°, entraînant une grande quantité de vapeur d'eau qui se condensait partiellement dans la conduite et que l'on éliminait à l'aide de purges. Il en résultait des à-coups considérables, très préjudiciables à une marche régulière, et il était impossible de maintenir les gaz dans la proportion voulue pour une bonne condensation, l'atmosphère dans les chambres de plomb présentant tantôt une prédominance sulfureuse, tantôt une prédominance nitreuse ou un excès d'oxygène par suite des rentrées d'air. De plus, la combustion de l'hydrogène sulfuré était fort incomplète et s'opérait avec dépôt de soufre qui pénétrait dans le glover au pied duquel il se rassemblait, dans la cuvette, sous forme de soufre fondu et jusque dans les chambres et tuyaux de communication qui se tapissaient d'une couche de fleur de soufre; la dépense en nitrate était considérable, l'acide sulfureux en excès pénétrant souvent jusque dans la tour de Gay-

Lussac, dont il décomposait l'acide nitreux ; il fallait alors employer une grande quantité de nitrate pour reconstituer le capital en roulement.

On n'obtenait ainsi d'une tonne de marcs de soude que 300 kilogrammes de monohydrate sulfurique, ce qui correspond à un rendement d'environ 266 parties de monohydrate pour 100 parties de soufre obtenu sous forme d'hydrogène sulfuré, la teneur moyenne des marcs de soude en soufre actif pouvant être admise à 12 pour 100 (13 pour 100 en hiver, 11 pour 100 en été par suite de l'oxydation rapide des marcs) sur lesquels on récupérait 94 pour 100 sous forme d'hydrogène sulfuré. La dépense de nitrate était de 3 à 3.50 pour 100 du monohydrate produit.

Dans la fabrication de l'acide sulfurique par combustion de l'hydrogène sulfuré, il ne faut pas perdre de vue que la proportion de gaz inerte accompagnant l'acide sulfureux étant plus forte que celle résultant de la combustion de la pyrite (7094,7 litres à 0° et 760 millimètres pour 1 kilogramme de soufre de pyrite, 7567,5 litres pour 1 kilogramme de soufre d'hydrogène sulfuré), il faudra réserver pour la combustion de 1 kilogramme de soufre une capacité un peu plus grande dans le premier cas que dans le second ; en outre, par suite de l'oxydation de l'hydrogène, il faudra compter pour chaque kilogramme de soufre brûlé sur une production de 0 kilogr. 562 de vapeur d'eau, l'admission de la vapeur dans les chambres devra donc être réglée en conséquence.

Généralement celle fournie par le Glover, par la concentration de l'acide des chambres de 51 à 61°, suffira pour le premier corps de l'appareil.

Il y a peu de choses à dire sur la construction et la disposition des chambres de plomb. Dans ces derniers temps, on a généralement renoncé à la construction des grands appareils de 7,000 à 8,000 mètres cubes, car ils permettent difficilement de réaliser une production aussi intensive que ceux de dimensions moyennes, sans doute en raison des difficultés de marche occasionnées par une trop forte élévation de température, qui limite la capacité d'oxydation des produits nitreux. Les appareils de 4,000 à 4,500 mètres cubes sont préférables et plus faciles à conduire, ils sont ordinairement composés de trois corps de chambres. En Allemagne, dans la plupart des usines, les systèmes ne comprennent qu'une grande chambre et un tambour de queue d'environ 12 mètres de longueur. Les chambres ont 6 mètres de hauteur et 10 mètres de largeur, le volume total ne dépasse pas 3,500 mètres cubes.

Une disposition nouvelle, très recommandable dans la construction des chambres de plomb, consiste à faire replier le plomb des parois, sur le ciel, autour d'une barre de fer rond d'environ 24 millimètres de diamètre qui longe la sablière et est soutenue par des équerres en fer boulonnées contre les poteaux montants. Le ciel se soude contre la face interne de la paroi, au même point que la partie repliée de celle-ci.

La tour de Glover se construit de préférence à section circulaire, son cube utile ne doit pas dépasser 1 pour 100 du volume des chambres, et sa hauteur $8^{m},50$ à 9 mètres. En France, le revêtement intérieur est ordinairement en lave de Volvic, la garniture se fait avantageusement en moellons de même nature, le quartz présente l'inconvénient d'éclater facilement sous l'influence de la chaleur, ce qui produit des obstructions qui nuisent au tirage. Une bonne garniture est constituée par de petits cylindres creux en terre réfractaire ou bien par des troncs de cônes creux, de la même matière, mesurant 10 centimètres de hauteur et 5 centimètres de diamètre à la partie supérieure et portant une fente longitudinale pour éviter l'éclatement.

W. *Garroway*, à Glasgow, a proposé de remplacer la tour de Glover, dont la construction est fort coûteuse, par un canal traversé par les gaz dans l'intérieur duquel on dispose une série de récipients en terre réfractaire placés dans des bains de sable et étagés, et dans lesquels l'acide nitreux et l'acide des chambres coulent continuellement en sens inverse du gaz (brevet anglais, 1883).

D'après *W. Windus*, à Bristol (brevet anglais, 1882), la dénitrification de l'acide sulfurique des chambres de queue ne doit pas s'effectuer dans le glover, mais bien dans la chambre même en en faisant dégager les vapeurs nitreuses par agitation mécanique.

Ce résultat peut aussi être obtenu en faisant ruisseler du ciel de la chambre de

l'acide sulfurique en minces filets dans l'acide de cuvette. (En marche normale, l'acide des chambres de queue doit affluer dans la chambre de tête et s'y dénitrifier au contact de l'excès de SO^2 qui y règne).

Les vapeurs nitreuses sont fournies soit par la décomposition du nitrate de soude dans des berceaux en fonte placés dans les fours à nitrate à la suite des fours à pyrite ou bien par l'acide nitrique que l'on fait ruisseler avec l'acide nitreux dans le glover. Dans le premier cas, on peut, ainsi que l'a proposé *J. Blinkhorn*, faire couler une solution de nitrate de soude à 37-30° Baumé en mince filet dans de l'acide sulfurique à 60° contenu dans un récipient en fonte chauffé par les gaz des fours; on obtient ainsi un dégagement régulier de vapeurs nitreuses. L'emploi de l'acide nitrique permet de fournir plus facilement les produits nitreux à volonté, suivant les besoins de l'appareil et de reconstituer plus rapidement le stock en roulement, lorsque celui-ci a diminué par suite de perturbations dans la marche des chambres de plomb. Plusieurs praticiens, entre autres *Max Liebig*, ont recommandé l'emploi de l'acide nitrique pulvérisé directement injecté dans les chambres. L'appareil usité à cet effet consiste en un tube de verre de 30 à 35 centimètres de longueur et de 16 millimètres de diamètre, dont on étire l'extrémité en pointe de 6 à 8 millimètres et sur le côté duquel on soude un tube à entonnoir formant col de cygne. Dans l'intérieur de ce tube, on fixe à l'aide d'un bouchon en caoutchouc un deuxième tube de 6 à 9 millimètres de diamètre également étiré en pointe de 4 à 5 millimètres, dont la partie supérieure est recourbée à angle droit et mise en relation avec la conduite de vapeur à l'aide d'un bout de tuyau de caoutchouc fortement serré aux deux extrémités. L'appareil est fixé, sur le ciel de la chambre, à l'aide d'un bouchon en caoutchouc, dans une tubulure dans laquelle il s'enfonce jusqu'au niveau du tube à entonnoir. Le débit de l'acide nitrique, contenu dans une série de récipients communiquant à l'aide de syphons en verre, est réglé dans l'entonnoir de l'appareil à l'aide d'un syphon muni d'un robinet, la vapeur étant introduite par le tube interne à la pression de 1 à 1.5 atmosphères détermine l'aspiration à travers le tube à entonnoir, on en règle l'intensité par l'écartement des pointes des deux tubes. L'acide nitrique se trouve très finement pulvérisé et entre en réaction dans l'atmosphère gazeuse sans qu'aucune goutte ne tombe dans l'acide de la cuvette.

Cet appareil a, paraît-il, donné d'excellents résultats dans plusieurs usines d'Allemagne. Il est très simple, d'une construction économique, facile à surveiller dans son fonctionnement en raison du bruit particulier causé par la vapeur traversant les tubes de verre. Son emploi est surtout avantageux au moment de la mise en marche d'un appareil.

D'après un brevet pris par la *Société des manufactures de produits chimiques de Javel*, les produits nitreux ne doivent pas être introduits exclusivement dans la première chambre, mais aussi, en faible proportion il est vrai, dans les chambres suivantes et même dans le condenseur de Gay-Lussac. S'ils sont introduits en totalité dans la première chambre, on peut craindre une élévation de température telle qu'il s'ensuive une réduction partielle des produits nitreux en protoxyde d'azote, tandis que dans les chambres suivantes la température sera trop basse pour l'accomplissement des réactions. En faisant couler dans le Gay-Lussac de l'acide déjà légèrement nitreux, on n'aurait pas à craindre qu'il s'en échappât les moindres traces d'acide sulfureux ou d'acide nitreux.

L'alimentation en vapeur se fait généralement par le ciel de la chambre. La conduite de vapeur le traverse dans toute sa longueur et porte des tubulures sur lesquelles on bride un tuyau en fer muni d'un robinet-soupape en bronze de 15 millimètres de passage, raccordé avec un tuyau en plomb pénétrant de 50 centimètres environ dans l'intérieur de la chambre. On soude autour du tuyau de plomb une cloche destinée à former joint hydraulique dans un godet soudé sur le ciel, de manière que le tuyau d'injection puisse être facilement retiré pour en vérifier le fonctionnement.

L'extrémité du tuyau est fermée, la distribution de la vapeur se fait par un grand nombre de petits trous percés sur la circonférence du tuyau, de manière à rayonner de

tous côtés dans la chambre. D'habitude, on place une injection à côté ou dans le tuyau d'entrée des gaz, ainsi que dans les tuyaux de communication des chambres. Dans ce cas, le tuyau de plomb est percé d'une seule ouverture sur le côté, de manière à diriger le jet de vapeur dans la direction suivie par les gaz. Il est extrêmement utile de placer entre la chaudière et la conduite générale de vapeur un réducteur de pression de 50 millimètres de passage environ, sur lequel on ajuste un manomètre, et que l'on règle par la position du contrepoids de manière à ne laisser passer la vapeur qu'à une pression constante, à 0.5 atmosphère ou 1 atmosphère par exemple. On rend ainsi l'alimentation indépendante des variations de pression qui peuvent survenir dans la chaudière, et l'introduction de la vapeur peut être réglée avec beaucoup de précision à l'aide des robinets-soupapes.

L'introduction dans les chambres de l'eau pulvérisée, proposée par *Sprengel* il y a quelques années déjà, présente des avantages pendant la saison chaude et pour les appareils à marche intensive dans lesquels la température s'élève beaucoup par suite de l'énergie des réactions. Dans l'usine de Griesheim, près Francfort, la pulvérisation est obtenue très simplement en faisant arriver de l'eau, à la pression de 20 mètres de hauteur, dans un tuyau en plomb terminé par une pointe en platine par laquelle l'eau jaillit sur une petite plaque de platine fixée à quelques millimètres de distance de l'orifice.

En raison du fort capital nitreux qu'il faut maintenir en roulement dans les appareils pour obtenir une forte production par mètre cube de chambre, on est arrivé à augmenter beaucoup, dans ces dernières années, le volume du condenseur Gay-Lussac. Ce volume doit représenter au moins 1.5 pour 100 du volume total des appareils. Comme l'absorption est plus complète dans des colonnes étroites et hautes, il est préférable d'augmenter la hauteur plutôt que le diamètre des tours; celui-ci ne doit pas dépasser 2 mètres, en raison de la difficulté qu'il y aurait à distribuer l'acide bien uniformément; mais il vaut mieux recourir à l'emploi de deux tours conjuguées plutôt que d'augmenter démesurément la hauteur. Cette hauteur varie généralement de $10^{m},50$ à 12 mètres.

A l'usine de Griesheim, M. *Stroof* a construit un condenseur monstre dans lequel il fait passer, au sortir du Gay-Lussac ordinaire, les gaz non condensés de six appareils. Ce condenseur est constitué par une chambre mesurant 9 mètres de hauteur, 9 mètres de longueur et 3 mètres de largeur, dont l'intérieur est rempli de coke.

L'acide à 60°, pompé dans un réservoir au sommet de la chambre, est d'abord déversé, par un grand tourniquet hydraulique, dans une caisse en plomb divisée en six compartiments qui correspondent à six diviseurs plus petits placés sur le ciel du condenseur et comprenant chacun quatre-vingts secteurs. La division de l'acide est donc répétée 480 fois. On fait servir à la condensation les 5/6 de l'acide produit, concentré vers 62°; l'acide légèrement nitreux qui s'écoule au pied du grand condenseur est pompé sur chacun des six Gay-Lussac ordinaires. Le titre moyen de l'acide nitreux obtenu correspond à environ 60 grammes de nitrate de soude par litre. M. Stroof est arrivé ainsi à réduire la consommation de nitrate à 0.83 pour 100 de monohydrate sulfurique produit.

MM. *Benker* et *Lasne* ont breveté, en 1881, un procédé qui consiste à insuffler une petite quantité d'acide sulfureux dans le condenseur de Gay-Lussac, dans le but de réduire à l'état d'acide azoteux le peroxyde d'azote qui peut exister dans les gaz et qui, n'étant, d'après ces messieurs, pas absorbé par l'acide à 60°, constitue une des principales causes de pertes en produits nitreux. L'application de ce procédé permettrait, d'après les auteurs, non seulement de réduire cette perte des deux tiers, mais d'augmenter considérablement la production des appareils. Ce procédé a été essayé dans un certain nombre de fabriques, mais il a dû être abandonné, car il n'a pas donné les résultats que l'on en attendait. En effet, comme l'a fait remarquer Lunge, le peroxyde d'azote ne prend naissance dans les gaz des chambres de plomb que lorsqu'on travaille avec un excès tout à fait inconsidéré de vapeurs nitreuses ou d'oxygène; dans ce cas, il n'y a qu'à diminuer l'alimentation en produits nitreux ou à augmenter, si c'est possible, la

combustion des fours. De plus, Lunge a montré que, contrairement à l'assertion de Benker et Lasne, le peroxyde d'azote était facilement et complètement absorbé par l'acide à 60° avec lequel il forme une solution très stable qui se comporte absolument comme un mélange d'acide sulfurique, de sulfate de nitrosyle et d'acide azotique. Ces considérations expliquent parfaitement l'insuccès du procédé Benker et Lasne, qui ne peut rendre quelques services que dans les usines travaillant avec des appareils d'une installation défectueuse ou dans lesquelles la fabrication n'est pas conduite avec soin.

D'après un autre brevet de la *Manufacture des produits chimiques de Javel* (1884), l'absortion des composés nitreux dans les gaz à la sortie des chambres de plomb s'effectue d'abord dans un tambour, sans aucune garniture, au contact intime d'une pluie d'acide sulfurique concentré; les gaz, avant de se rendre dans la cheminée, traversent ensuite un Gay-Lussac ordinaire qui ne sert qu'à retenir l'acide nitreux entraîné mécaniquement.

Pour faciliter l'absorption des produits nitreux en été, *Borntraeger* recommande de refroidir à la température de 5° l'acide à 62° servant à la condensation, ainsi que le tuyau de conduite des gaz au Gay-Lussac. Le niveau de l'acide dans la chambre de queue ne doit pas dépasser 10 centimètres pour éviter qu'une forte proportion de produits nitreux ne soit soustraite à l'atmosphère gazeuse par dissolution dans l'acide, et l'alimentation du Glover en acide faible ne doit être fournie que par les dernières chambres du système. (Dans ce cas, la production d'acide concentré par le Glover serait bien réduite.)

La division des acides au sommet des tours de Gay-Lussac et de Glover est ordinairement obtenue à l'aide d'un tourniquet hydraulique. Cet instrument permet de réaliser une distribution très régulière de l'acide, mais son fonctionnement peut être fréquemment arrêté par suite d'obstruction dans les tubes de déversement occasionnée par les poussières, les fragments de coke, etc., renfermés dans les acides. Il peut être remplacé avantageusement par la disposition suivante : le diviseur consiste en une cuvette circulaire en plomb de 3 millimètres d'épaisseur, 63 centimètres de diamètre intérieur et 8 centimètres de hauteur, à l'intérieur de laquelle on soude dans le fond une couronne en plomb durci de 20 millimètres d'épaisseur, 46 centimètres de diamètre intérieur et 11 centimètres de hauteur. On détermine ainsi un récipient cylindrique intérieur et une cuvette annulaire extérieure. Le bord de la couronne intérieure porte sur sa circonférence une série d'entailles, au nombre de 36, formant autant de rigoles pour le passage de l'acide et se terminant par un bec légèrement incliné vers la cuvette intérieure. Celle-ci est divisée, par des cloisons de 4 centimètres de hauteur, en une série de compartiments dont chacun correspond à un bec d'écoulement. L'acide à distribuer arrive par un tuyau muni d'un robinet sous le fond de la cuvette intérieure dans laquelle il s'élève et se déverse, par trop plein, dans les compartiments de la cuvette annulaire. Il s'écoule ensuite par un petit tuyau soudé au fond de chaque compartiment dans les godets à fermeture hydraulique disposés sur le ciel de la tour. Pour que la distribution se fasse bien régulièrement, il faut nécessairement que les entailles aient toutes la même profondeur, ce qui s'obtient facilement en coulant la couronne d'une seule pièce dans un moule, et que les becs d'écoulement aient une inclinaison égale vers la cuvette intérieure. Le fond de la cuvette est consolidé dans une pièce de bois et tout l'appareil repose sur un support en fer muni de vis calantes qui permettent de rétablir son aplomb, s'il venait à en être dérangé.

La même disposition peut s'appliquer à la distribution des acides sur la tour de Glover et permet l'emploi d'un diviseur unique pour les deux acides; il suffit de disposer dans l'intérieur de la cuvette deux couronnes concentriques en plomb durci, l'une un peu plus haute que l'autre, et espacées de 70 millimètres et de diviser l'espace annulaire extérieur à la deuxième couronne en deux parties, par une cloison circulaire. On détermine ainsi quatre compartiments concentriques, dont le premier, central, reçoit l'acide faible; le deuxième, annulaire, l'acide nitreux, les deux cuvettes intérieures servant de déversoir. Dans ce cas, le diamètre total de la cuvette sera de 80

centimètres. Ces appareils fonctionnent très régulièrement sans exiger de surveillance et ne demandent aucun entretien.

Dans d'autres usines, notamment en Allemagne, on obtient la division de l'acide en le faisant arriver en filet sur la pointe d'un cône en régule, à la base duquel on a pratiqué une série d'entailles d'égale profondeur par lesquelles l'acide s'écoule, comme dans l'appareil précédent, dans une cuvette concentrique cloisonnée.

Dans beaucoup d'usines, on emploie maintenant, pour l'élévation des acides, au lieu des monte-jus, les émulseurs à air comprimé imaginés par les ingénieurs des établissements Kuhlmann, de Lille. L'émulseur refoulant de M. *Ch. Laurent*, qui est le plus généralement employé, se compose d'un tube en plomb d'environ 60 millimètres de diamètre intérieur, branché directement sur le réservoir à vider, descendant plus ou moins bas, suivant la hauteur à laquelle il faudra élever le liquide, et se relevant ensuite jusqu'au réservoir à alimenter. L'air comprimé est introduit au bas de la plus longue branche par un tuyau de petit diamètre remontant assez haut pour éviter un retour de liquide au compresseur. Lorsqu'on insuffle de l'air dans cet appareil, le liquide contenu dans la longue branche est émulsionné, c'est-à-dire que l'on forme un mélange intime de liquide et de bulles d'air dont la densité moyenne est inférieure à celle du liquide non émulsionné contenu dans la courte branche. Le niveau du liquide émulsionné s'élève donc notablement au-dessus de celui du liquide à l'état naturel. Si l'on fait arriver par le haut de la courte branche un courant continu de liquide, on obtient dans l'autre branche un courant continu de liquide émulsionné qui se déversera par le haut et pourra alimenter un réservoir établi à un niveau supérieur. L'air doit toujours arriver sensiblement à la même pression et non pas par secousses; il est donc essentiel de disposer un réservoir d'air assez vaste entre le compresseur et les émulseurs. Une pression de 1 kilogramme est en général suffisante; dans ce cas, on donnera au tuyau d'air un diamètre de 20 millimètres. L'accès de l'air se règle par un robinet qui doit toujours être ramené en vue de l'écoulement, car on le règle suivant le maximum de débit, ce qui se juge à l'œil. Ces appareils, d'une construction fort simple, fonctionnent sans aucune surveillance et s'appliquent avantageusement au refoulement de l'acide des chambres de plomb au sommet des tours de Glover, au transvasement des liquides d'une chambre à l'autre, etc. Ils peuvent être installés rapidement, à peu de frais, dans les usines qui consomment une grande quantité d'acides et les reçoivent en vrac, par wagons ou par voitures, pour vider les tonnes et monter l'acide dans les réservoirs de distribution.

Il n'y a guère d'années où l'on ne voie surgir quelque brevet, soi-disant nouveau, pour l'obtention de l'acide sulfurique au moyen des sulfates naturels, du sulfate de chaux notamment. La plupart de ces brevets ne sont que la réédition d'anciennes propositions sans aucune valeur pratique. D'après M. *Cummings* (brevet anglais, 1886), le gypse est mélangé avec 30 pour 100 d'argile, et ce mélange, façonné en briquettes, est calciné à haute température dans un four. Il se dégage un mélange d'acide sulfurique, d'acide sulfureux et d'oxygène que l'on transforme en acide sulfurique dans les chambres de plomb, le silicate double de calcium et d'aluminium est utilisé comme ciment hydraulique. Ce procédé a déjà été breveté par *Kuenzi* en 1858.

Scheurer-Kestner a montré (*Bulletin de la Soc. chim.*, t. 43) que la même décomposition se produit lorsqu'on calcine au rouge blanc 2 parties de gypse et 1 partie d'oxyde de fer. L'addition d'un fondant tel que le fluorure de calcium permet de réaliser la décomposition à une température moins élevée; on obtient alors principalement de l'anhydride sulfurique.

D'après *C. Polony* (brevet autrichien, 1887), le gypse est traité par la vapeur d'eau surchauffée à la température de 600 à 1500° (!). Il se forme de l'acide sulfurique et de la chaux caustique (?).

De toutes les méthodes proposées pour faire servir les sulfates naturels à la fabrication de l'acide sulfurique, la plus facilement réalisable est certainement celle qui repose sur la réduction préalable du sulfate en sulfure et sur le traitement méthodique

du sulfure délayé dans l'eau par l'acide carbonique qui le solubilise sous forme de sulfhydrate de calcium et en dégage ensuite l'hydrogène sulfuré, que l'on transforme par combustion en acide sulfureux. Toutefois, la réduction du sulfate en sulfure est une opération fort coûteuse, et il est douteux que la valeur de l'acide sulfurique produit puisse en couvrir les frais. Ce procédé a été breveté tout récemment par *Chance*, ainsi que nous l'avons mentionné dans l'article précédent.

Rendements de la fabrication. — Avec de la bonne pyrite, on obtient, en moyenne, dans les usines bien outillées, un rendement de 295 parties de monohydrate sulfurique pour 100 parties de soufre *brûlé.* 100 kilogrammes de pyrite laissent, après grillage, environ 68 kilogrammes de cendre contenant, en moyenne, 1 pour 100 de soufre; si nous admettons pour la pyrite de Sain-Bel le titre moyen de 51.50 pour 100 de soufre, le rendement de 100 kilogrammes de pyrite sera de (51.50 — 0.68) 0.295 = 150 parties de monohydrate, ce qui correspond à un rendement de 291 pour 100 de soufre de pyrite *chargé* dans les fours. Le rendement théorique du soufre en monohydrate étant 306.25, la perte est de 15.25 parties d'acide sulfurique, soit 4.97 pour 100, et l'utilisation du soufre se décompose de la manière suivante :

Soufre récupéré sous forme de H^2SO^4	95.03
Soufre perdu par les gaz	3.65
Soufre perdu par les résidus	1.32
	100.00

La dépense en nitrate s'élève, dans les bonnes usines, en moyenne à 0.90 pour 100 de monohydrate produit, soit 1.35 pour 100 de la pyrite ou 2.60 pour 100 du soufre chargé. Quelques fabricants indiquent une consommation encore plus réduite, mais elle est sans doute inférieure à la moyenne obtenue dans la plupart des usines.

Dans ces dernières années, on s'est efforcé d'obtenir, dans les chambres de plomb, une production très intensive que l'on est parvenu à réaliser en augmentant considérablement le stock du capital nitreux en roulement. Il y a peu d'années encore, une production de 2 kil. 500 de monohydrate par mètre cube de chambre était considérée comme un maximum que l'on ne pouvait dépasser sans augmenter considérablement la dépense en nitrate. Aujourd'hui, on est arrivé à produire, dans de bonnes conditions encore, 3 kil. 500 et même 4 kilogrammes dans des systèmes dont tous les appareils : fours, Glover, chambres, Gay-Lussac, ont été étudiés avec soin et parfaitement proportionnés.

Il est difficile d'assigner avec une certaine exactitude un prix de revient moyen pour l'acide sulfurique obtenu dans les chambres de plomb, car il est influencé non seulement par les rendements qui dépendent autant de la disposition des appareils que de leur conduite, mais aussi par la situation de l'usine qui détermine, dans une certaine mesure, le prix des matières premières et le coût de la main-d'œuvre, par la possibilité de tirer profit des résidus de pyrite, par les frais d'entretien plus ou moins considérables, suivant le temps de service fourni par les appareils, etc.; toutefois, on ne s'éloignera guère de la vérité en admettant que le prix de revient de 100 kilogrammes de monohydrate, obtenu sous forme d'acide des chambres, varie dans les bonnes usines françaises entre 3 francs et 3 fr. 50, ce qui porte le prix de l'acide 53° à 2 francs, 2 fr. 35 les 100 kilogrammes.

Purification de l'acide sulfurique. — La purification de l'acide sulfurique des chambres n'est guère pratiquée dans les usines françaises, ou tout au plus très accessoirement pour l'acide destiné à la concentration à 66°, dans le but de préserver les appareils en platine d'une usure trop rapide qui résulterait de la concentration d'un acide contenant des proportions notables de fer, d'arsenic ou de produits nitreux.

Menzies a proposé, en 1884, un procédé de purification qui peut s'appliquer à l'acide du Glover et permettre ensuite son emploi pour la concentration à 66°. L'acide à 58° environ (obtenu par mélange d'acides des chambres et du Glover), additionné d'un peu

d'acide azotique pour porter le fer et l'arsenic à leur maximum d'oxydation, est porté à l'ébullition dans une chaudière en fonte reliée avec un réfrigérant tubulaire en fer. Les gaz du foyer circulent dans des carneaux autour des parois de la chaudière, mais ne sont pas en contact avec le fond. Lorsque l'acide condensé dans le réfrigérant marque 60°, on arrête l'opération et on laisse déposer.

L'arsenic et le fer sont précipités au fond et contre les parois du vase sous forme d'une boue insoluble que l'on enlève lorsqu'elle a atteint une certaine épaisseur. Après un certain temps de dépôt, on siphonne les 2/3 ou les 3/4 de l'acide qui se présente sous forme d'un liquide parfaitement limpide et incolore, complètement exempt d'arsenic et de fer et contenant 3 à 4 pour 100 de monohydrate de plus que l'acide 66° ordinaire. On laisse toujours dans la chaudière 1/3 ou 1/4 de l'acide concentré pour élever le degré de l'acide introduit dans le vase et éviter l'attaque des appareils par un acide trop étendu. Au moment de la mise en marche, on garnit le fond de la chaudière avec une certaine quantité d'acide à 66° et on alimente ensuite avec l'acide à 58°.

Tjaden Modderman propose de purifier l'acide par cristallisation de l'hydrate H^2SO^4, H^2O (à 63° Baumé environ) qui cristallise vers + 8°. Les cristaux sont débarrassés du liquide mère par essorage dans une turbine dans laquelle ils ne se trouvent en contact qu'avec du verre ou de la porcelaine. Une seule cristallisation suffit en général pour débarrasser l'acide du plomb, du fer et de l'arsenic. Les dernières traces de produits nitreux sont plus difficiles à enlever, elles peuvent être détruites par addition d'une petite quantité de sulfate d'ammoniaque.

Le Roy W. Mc. Cay propose d'éliminer l'arsenic à l'état de pentasulfure en traitant l'acide des chambres par l'hydrogène sulfuré sous pression à la température de 100°. La purification par le gaz hydrogène sulfuré a été proposée depuis longtemps, mais elle ne s'est pas répandue, car elle présente de grandes difficultés et même des dangers sérieux en raison de l'énorme quantité de ce gaz qu'il faut employer pour obtenir une précipitation complète. D'après l'auteur, on éviterait ces inconvénients en opérant sous pression dans un autoclave en fonte doublé de plomb, chauffé intérieurement par des serpentins de vapeur ou extérieurement par la vapeur circulant entre une double enveloppe.

Il serait avantageux, après la précipitation de l'arsenic, de déterminer dans l'autoclave même une agitation de l'acide qui faciliterait beaucoup l'agglomération et le dépôt des flocons de sulfure d'arsenic (1).

CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Concentration dans le platine. — En France, les appareils les plus usités pour la concentration de l'acide à 66° sont ceux de la maison *Desmoutis* et *Lemaire*.

Ce sont des alambics plats, de forme circulaire ou oblongue, dans lesquels l'évaporation est très méthodique et basée sur les principes suivants :

1° Concentration sous couche basse; 2° séparation méthodique de l'acide plus concentré au fur et à mesure de sa production; 3° circulation continue et active de l'acide favorisant le dégagement de vapeurs.

Ce résultat a été obtenu avec succès en déterminant, dans le fond du vase, par des cloisons concentriques, une série de compartiments dans lesquels l'acide est forcé de circuler de la circonférence au centre. Ces compartiments sont au nombre de quatre, le compartiment extérieur recevant l'acide d'alimentation, tandis que l'acide concentré est soutiré dans le compartiment central.

La hauteur de l'acide dans la cuvette ne dépasse pas 5 à 6 centimètres en bonne marche, les petites eaux marquant 7 à 8° Baumé. Cette disposition a permis d'augmenter considérablement la production des vases de platine et de réaliser une économie de combustible fort sensible; un vase de $0^m,88$ de diamètre intérieur, avec trois

(1) *Chemiker Zeitung*, 1889, p. 725.

cloisons concentriques, produit 5,500 à 6,000 kilogrammes d'acide 66° commercial (à 92 pour 100 SO^4H^2) avec une dépense de charbon de 13 à 14 pour 100 de l'acide. Cette production est notablement diminuée lorsqu'il s'agit de produire de l'acide 66° plein, dit premier blanc.

On peut l'augmenter en interposant, entre le vase et les préparantes, une bassine de platine dans laquelle l'acide est concentré à l'air libre jusqu'à 63°; on atteint ainsi plus facilement le degré élevé de l'acide, et l'on peut arriver à produire environ 5,000 kilogrammes de premier blanc par 24 heures. Ce résultat sera obtenu plus sûrement et plus facilement encore par l'emploi de deux chaudières conjuguées dans lesquelles la concentration de l'acide s'opère avec fractionnement.

Un tel appareil est exposé dans la vitrine de MM. Desmoutis, Lemaire et Ce, classse 51; il permet d'obtenir une production de 11,000 kilogrammes d'acide 66° couvert par 24 heures, et pèse, sans son tube d'écoulement, 59 kilogr. 380 (1).

La dépense occasionnée par l'acquisition d'un appareil de cette dimension est sans doute considérable, mais elle sera rapidement compensée par la surproduction qu'il permet de réaliser. En effet, avec un alambic unique de 0^m,88 de diamètre pesant, sans son tube d'écoulement, environ 34 kilogrammes, et produisant en moyenne 5,500 kilogrammes d'acide 66° ordinaire par 24 heures, la production de 1,000 kilogrammes d'acide nécessite un emploi de 6 kilogr. 185 de platine, tandis que pour une même production le poids de platine n'est plus que de 5 kilogr. 300 avec l'appareil conjugué. En outre, il faut considérer que le fractionnement de la concentration permet d'obtenir une richesse beaucoup plus grande de l'acide concentré (98 pour 100 H^2SO^4).

Tout récemment, la maison Desmoutis et Lemaire vient d'apporter un nouveau perfectionnement à la construction de ses appareils cloisonnés. On pouvait reprocher au type primitif l'exiguïté de sa surface de chauffe et une perte de platine plus considérable que dans les anciennes chaudières, occasionnée par l'usure des cloisons baignées de deux côtés dans l'acide. Dans l'appareil nouveau, dit *à gradins*, le fond du vase est disposé en trois étages qui déterminent chacun un compartiment dans lequel la cloison, par suite de la différence de niveau, n'est plus en contact avec l'acide que sur une face seulement. L'alimentation se fait dans l'étage supérieur, et l'acide concentré est soutiré dans l'étage inférieur. La surface de chauffe ainsi obtenue est augmentée de près d'un tiers, car aux surfaces planes, constituées par le fond des compartiments, viennent s'ajouter les surfaces latérales des couronnes déterminées par les gradins. Une dizaine d'appareils de ce nouveau modèle ont déjà été installés dans diverses usines de France et de l'étranger; d'après les essais qui en ont été faits, leur production journalière serait supérieure d'environ 1,000 kilogrammes à celle des appareils de l'ancien type (2).

La maison Desmoutis et Lemaire expose également dans sa vitrine de la classe 51 des bassines pour la concentration de l'acide d'après les brevets *Faure* et *Kessler* dont elle est devenue cessionnaire depuis quelques années. Ce système, qui au début avait paru présenter de grands avantages, est peu appliqué en France sans doute en raison des frais considérables occasionnés par les réparations fréquentes et la plomberie délicate qu'il nécessite. Il est plus usité en Allemagne, concurremment avec les alambics cloisonnés et les appareils des systèmes Prentice et Delplace.

L'appareil système Prentice, construit par la maison *Johnson Mathey et C°* de Londres, se compose, tel qu'il est installé à l'usine de Griesheim, près Francfort, de trois cuvettes en platine à fond ondulé de 1250 millimètres de longueur, 450 millimètres de largeur et 120 millimètres de profondeur et d'un alambic, également à fond ondulé, de forme oblongue mesurant 900 millimètres de longueur et 450 millimètres de largeur. La première chaudière en platine, qui reçoit l'acide à concentrer, est

(1) Les poids mentionnés sont établis pour de bonnes épaisseurs de métal, le fond des vases étant compté à six dixièmes de millimètre.

(2) Ces appareils sont exposés dans la vitrine de la maison Desmoutis et Lemaire, classe 51.

ouverte, les deux suivantes sont recouvertes d'un double toit en plomb entre les parois duquel on fait circuler de l'eau froide. Le double toit repose dans une rigole qui règne autour de la chaudière et dans laquelle les petites eaux condensées forment joint hydraulique.

Avant son introduction dans la première chaudière, l'acide des chambres est préalablement concentré dans six cuvettes en plomb, présentant une surface de chauffe totale d'environ 30 mètres carrés. Les petites eaux condensées dans la troisième chaudière marquent 10°-12° Baumé, l'acide pesant 63°, celles de l'alambic 43° à 45°. Celui-ci pèse, avec tous ses accessoires, environ 18 kilogrammes, chacune des chaudières 9 à 10 kilogrammes. L'appareil est chauffé par les gaz d'un gazogène situé en dehors de l'atelier, sa production journalière est de 10,000 kilogrammes d'acide à 96 pour 100 de monohydrate avec une consommation de combustible s'élevant à 21°-22° pour 100 de houille de la Saar.

Un appareil, système *Delplace*, dans sa construction la plus ancienne, est exposé dans une vitrine de la section anglaise par la maison *Johnson Mathey et C°*, de Londres. Il se compose de deux chaudières conjuguées, de forme oblongue, la première recevant l'acide à 60°, ainsi que les petites eaux de la deuxième par lequel se fait le soutirage de l'acide concentré. Les petites eaux sont condensées dans un réfrigérant de Liebig, dont le tube interne est en platine, celles de la première chaudière marquent 0°-1° à l'aéromètre Baumé, celles de la deuxième environ 15°, la réfrigération de l'acide concentré s'opère d'abord dans une bouteille en platine plongée dans de l'eau froide, puis dans un réfrigérant en plomb. Ces appareils, assez usités en Allemagne, notamment dans les usines de la *Badische Anilin und Sodagesellschaft*, à Ludwigshafen et à Hoechst, près Francfort, produisent 10,000 kilogrammes d'acide à 96 pour 100 de monohydrate par 24 heures; d'après les fabricants, la concentration pourrait être poussée jusqu'à 98 pour 100 de monohydrate; les petites eaux doivent atteindre dans ce cas 62° à 63° Baumé. La consommation du charbon est de 22 pour 100 de l'acide produit. L'appareil a une valeur de 80,000 francs; son poids n'est pas indiqué, mais il nous paraît notablement plus élevé que celui des appareils conjugués exposés par la maison Desmontis et Lemaire.

G. Delplace, à Namur, a breveté en 1884, pour la concentration de l'acide à 66°, un appareil qui se compose d'une longue chaudière en platine, de forme oblongue et plate, à fond ondulé, dont le couvercle est voûté de manière à former quatre dômes surmontés chacun d'un petit chapiteau entouré d'eau froide. Cette disposition permet de recueillir séparément les petites eaux qui distillent en différents points de l'alambic et dont la concentration varie suivant le trajet parcouru par l'acide dans la chaudière. Le premier distillat, condensé dans le chapiteau le plus rapproché de l'alimentation est constitué par de l'eau qui est évacuée; le deuxième par de l'acide très faible que l'on dirige dans les chambres de plomb; celui des troisième et quatrième chapiteaux par de l'acide plus concentré, qui est employé directement à l'alimentation du vase, concurremment avec l'acide des chambres. Nous ignorons si cet appareil, dont le principe est rationnel, mais la disposition un peu compliquée, a été introduit dans la pratique, et, dans ce cas, quels sont les résultats obtenus.

M. Bartsch, à Bridgeport (Etats-Unis), recommande d'intercaler entre l'alambic et le refrigérant de l'acide concentré, un récipient cylindrique en platine, muni d'une double enveloppe dans laquelle on fait circuler de l'eau et d'une tubulure pour l'écoulement de l'acide. La hauteur de l'acide dans ce récipient détermine celle qui doit régner dans le vase et permet de la maintenir à un niveau constant.

Concentration dans le verre. — La concentration de l'acide à 66° dans le verre a pris une certaine extension dans ces dernières années en Angleterre, en Allemagne et dans le sud-ouest de la France. En Angleterre, près de 70 pour 100 de la production d'acide concentré serait, paraît-il obtenue par ce procédé. Les cornues sont fabriquées en verre blanc, très mince; elles ont la forme des cornues ordinaires employées dans les

laboratoires, dont le fond serait légèrement aplati, mesurent 70 à 80 centimètres de hauteur, 40 à 50 centimètres de diamètre et contiennent environ 300 kilogrammes d'acide à 60°. Chaque cornue est placée dans un bain de sable dans lequel elle pénètre jusqu'à 10 centimètres du col environ et est chauffée par un foyer spécial. Les cornues sont disposées au nombre de 32 dans un même massif à l'intérieur d'un bâtiment fermé, à l'abri de tout courant d'air, elles sont séparées l'une de l'autre par une cloison en fer de 15 millimètres de hauteur pour éviter qu'en cas de rupture le contenu de l'une d'entre elles ne vienne à éclabousser la cornue voisine, les foyers sont disposés sous un appentis en dehors du bâtiment et devant chaque cornue se trouve une petite fenêtre qui permet de surveiller l'ébullition. Une conduite en plomb qui longe les cornues permet de les remplir très rapidement avec l'acide à 60° provenant des cuvettes de concentration ; on soutire l'acide concentré et chaud à l'aide d'un siphon en verre que l'on amorce au moyen de l'air comprimé. Le col des cornues pénètre dans une conduite en plomb, de 20 centimètres de diamètre, commune à toutes les cornues, qui dirige les vapeurs dégagées d'abord dans un refrigérant consistant en un grand cylindre en plomb, rempli de coke et refroidi extérieurement par de l'eau, ensuite dans une cheminée. La durée de la concentration est de 8 à 10 heures, l'opération est terminée lorsque l'acide est devenu tout à fait incolore, ce qui est un indice certain qu'il possède la concentration voulue. Ce procédé de concentration est appliqué à l'usine de Mülheim (Allemagne) (1).

Concentration dans la fonte.— *Nobel* a remarqué que la fonte, qui est assez fortement attaquée par l'acide sulfurique étendu et chaud, résiste à l'action des vapeurs acides tant qu'elles ne viennent pas se condenser à sa surface. D'après ce principe, il a breveté en 1880 un appareil de concentration qui consiste en une tour formée de tronçons en fonte portant intérieurement des saillies sur lesquelles reposent des assiettes en grès, en porcelaine ou en verre, disposées en cascades et dans lesquelles l'acide à concentrer s'écoule, de l'une à l'autre, le long d'une baguette de verre, afin d'éviter des éclaboussures contre la fonte. L'acide concentré s'écoule de la dernière assiette, par un tube de platine, dans un réfrigérant. Les vapeurs sont aspirées au moyen d'un exhausteur par une tubulure au bas de la tour. Celle-ci est placée dans un massif en matériaux réfractaires et chauffée extérieurement par un gazogène. Un procédé analogue a été breveté par *Mac Dougall* (brevet américain 1883).

D'après *Grindley*, à Brooklyn (Etats-Unis), la fonte n'est presque pas attaquée par l'acide sulfurique concentré à 66°. La concentration peut s'opérer dans une chaudière en fonte dont la partie supérieure est protégée contre un trop grand échauffement par un revêtement de ciment à l'amiante. On remplit la chaudière d'acide à 66° jusqu'à hauteur de la partie protégée, puis on alimente d'une manière continue avec l'acide à concentrer, de telle sorte que le degré de l'acide dans la cuvette ne soit jamais inférieur à 65°. De cette manière ou évite complètement l'attaque de la fonte (brevet américain 1883).

A. Walsch a également breveté la concentration de l'acide à 66° à 93 pour 100 de monohydrate dans des récipients en fonte ou en acier.

Adams (1888) recommande de faire ruisseler l'acide à concentrer dans des tours en fonte garnies de fragments de porcelaine et chauffées extérieurement.

Aucun de ces procédés de concentration ne s'est introduit jusqu'à ce jour en Europe, mais il paraît que quelques-uns fonctionnent avec succès en Amérique.

A New-York l'acide est concentré jusqu'à 65° Baumé dans des alambics en platine, la concentration est poussée ensuite jusqu'à une teneur de 98° pour 100 en monohydrate dans des appareils en fonte. On obtient ainsi environ 15 tonnes d'acide par 24 heures.

Depuis trois ans environ, l'acide sulfurique concentré a trouvé en France un nouveau débouché très important dans la fabrication des explosifs de guerre. L'administration

(1) *Wagner's Jahresb.*, 1886, p. 263.

des poudres et salpêtres demande à l'industrie un acide très pur, marquant 65°,5 au minimum à l'aréomètre Baumé, ne contenant que des traces de fer (0,015 pour 100 au plus, évalué en fer métallique) et laissant, après évaporation et calcination, un résidu qui ne doit pas dépasser 0°,05 pour 100. La préparation de cet acide présente quelques difficultés lorsqu'il est produit avec un acide fabriqué avec les pyrites et que l'on ne dispose pas de vastes chambres à poussière à la suite des fours. On sait que pendant la concentration préliminaire dans le plomb, l'acide sulfurique se charge de sulfate de plomb en proportion d'autant plus notable, que sa concentration et sa température sont plus élevées. L'attaque du plomb sera encore facilitée si l'acide employé est nitreux. En outre, les crasses de sulfate de plomb disposées dans les cuvettes de concentration et entraînées mécaniquement dans l'alambic se dissolvent facilement dans l'acide concentré à 66°, le sulfate de plomb étant plus soluble dans cet acide que dans l'acide à 60°. D'après les essais de Kolb, 100 parties d'acide 66° ordinaire contiennent en moyenne 0,03 partie de sulfate de plomb que la calcination ne décompose que très imparfaitement, le sulfate de plomb étant le plus fixe de tous les sulfates métalliques. L'acide des chambres contenant toujours des traces plus ou moins sensibles de fer, d'alumine et de chaux (provenant de l'attaque de la maçonnerie des fours) et souvent de l'arsenic que la calcination n'élimine pas complètement, le taux de 0°,05 pour 100 peut être facilement dépassé. Ces dernières impuretés étant indépendantes des soins apportés à la fabrication, on doit, dans les usines où l'installation des appareils ne permet pas de les éviter, s'appliquer pour diminuer la proportion de résidu fixe à produire un acide le moins plombifère possible. Dans ce but il est essentiel de veiller à ce que l'acide des chambres employé à la concentration soit absolument exempt de produits nitreux, de le débarrasser par décantation et filtration, sur une couche de verre concassé, des crasses entraînées des chambres de plomb, et de filtrer pareillement l'acide à 60° avant son introduction dans le platine. La concentration préliminaire dans le plomb doit être surveillée avec soin de manière que la température de l'acide dans la cuvette de soutirage ne s'élève pas au-dessus de 145°-150° au minimum et son degré au-dessus de 60°-61° Baumé à 15° de température. On donnera une grande surface aux préparantes et l'on évitera de refroidir l'acide concentré dans le plomb ; pour cela on le fera circuler, au sortir du tube d'écoulement en platine, dans une série de cruches en grès plongées dans un bassin alimenté d'eau froide et communiquant au moyen de siphons en verre. Si ces précautions ne suffisaient pas pour obtenir le résultat désiré, en raison de la proportion de fer contenue dans l'acide brut de fabrication, on pourra diminuer encore la teneur en plomb et obtenir un acide qui en soit presque exempt en laissant refroidir l'acide à 60° à la température de 50° environ. Dans ces conditions la majeure partie du sulfate de plomb en dissolution dans l'acide chaud se dépose par refroidissement et l'on peut obtenir par ce moyen un acide contenant à peine 0°,010 pour 100 de sulfate de plomb ; mais on diminue ainsi, dans une proportion notable, la production du vase. Pendant la concentration finale le sulfate ferrique se dépose partiellement dans l'alambic sous forme de petits cristaux très durs, il est d'autant plus insoluble que la concentration de l'acide est plus élevée. Il y a donc tout avantage à la pousser jusqu'à une teneur d'environ 94-95 pour 100 de monohydrate, par exemple.

A ce sujet nous ferons remarquer qu'il serait désirable que, dans les transactions commerciales de l'acide sulfurique, on renonçât à l'emploi d'un instrument aussi irrationnel que l'aéromètre Baumé dont la graduation varie souvent de plusieurs dixièmes suivant le constructeur, et que la valeur des acides sulfuriques du commerce fût déterminée d'après leur teneur en monohydrate qui peut être fixée très exactement et ne prête à aucune contestation. On pourrait toujours, pour des besoins spéciaux, exiger certaines garanties de pureté, telle, par exemple, que l'absence de l'arsenic ou une teneur maxima en fer.

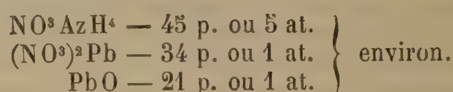
(A *suivre.*)

NOTE SUR UN NOUVEAU RÉACTIF DU SUCRE DE CANNE, DU SUCRE DE RAISIN ET DE L'ACIDE PYROGALLIQUE

Extrait de la note présentée à la Société industrielle de Mulhouse dans sa séance du 25 septembre 1889.

Par M. Mathieu Plessy.

Ce réactif représente une dissolution de parazotate de plomb dans le nitrate d'ammonium fondu, dans lequel on dissout d'abord le nitrate de plomb pulvérisé. Lorsque ce sel est à peu près dissous (1), on retire du feu et l'on ajoute la litharge pulvérisée selon la formule ci-dessous :



NO^3AzH^4 — 45 p. ou 5 at.
$(NO^3)^2Pb$ — 34 p. ou 1 at.
PbO — 21 p. ou 1 at.
} environ.

Cette préparation ne constitue point un sel double d'ammonium et de plomb; fondue, elle est limpide, après une effervescence de quelques instants; elle ne se solidifie, en se refroidissant, qu'à 102°; à raison de cette fusibilité de beaucoup supérieure à celle du nitrate d'ammonium, et par analogie avec les alliages métalliques, cette préparation a été désignée sous le nom de *sel fusible gris.*

Lorsqu'on traite ce sel par l'eau et par décantation, le nitrate d'ammonium est entraîné, et il se dépose une poudre blanche peu soluble qui est un orthoazotate, puisqu'elle retient de l'eau de constitution, laquelle ne se sépare qu'entre 160 et 190°; à cette température, la perte est de 3.05 pour 100, la formule AzO^4PbH exige 3.16.

Voici maintenant comme il convient d'opérer avec le *sel fusible gris :*

Ce sel, fondu avec ménagement par la chaleur est additionné d'une petite quantité (0 gr. 005) de l'une des substances qui lui communiquent une coloration caractéristique.

Il est préférable d'opérer sur de petites quantités de matière, et les tubes à granules homéopathiques sont d'une capacité suffisante. Pour le glucose, on l'ajoute après fusion incomplète du sel afin d'opérer à la température la plus basse; après addition de ce sucre, on ne chauffe plus et on laisse la teinte se développer en secouant le petit tube d'essais que l'on incline afin de répandre le sel et favoriser son refroidissement.

Pour le saccharose, après fusion du réactif et addition du sucre, on chauffe encore avec ménagement jusqu'à coloration caractéristique.

Enfin, pour l'acide pyrogallique, on peut mêler cet acide au réactif solide, fondre le tout et chauffer jusqu'à développement de la nuance donnée par cet acide.

En opérant comme il vient d'être dit, on obtient les colorations suivantes :

A — Glucose.	Coloration	cerise.
B — Saccharose.	—	café au lait.
C — acide pyrogallique	—	vert de chrome.

Note. — Le réactif préparé avec la litharge lavée à l'ammoniaque donne les mêmes colorations.

(1) Pour le dissoudre complètement, il faut 54 NO^3AzH^4, au lieu de 45 p. Un matras à fond plat de 250 grammes convient le mieux à cette préparation.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 26 août. — Sur la tactique moléculaire de la mâcle artificielle du spath d'Islande, produite par Baumhauer au moyen d'un couteau. Note de sir WILLIAM THOMSON.

— Sur l'équilibre des atomes et sur l'élasticité des solides, dans la théorie boscovichienne de la matière. Note de sir WILLIAM THOMSON.

— Note sur les orbites des étoiles filantes, et sur les points radiants stationnaires, par F. TISSERAND.

— Sur les relations de l'azote atmosphérique avec la terre végétale. Réponse à M. Berthelot, par M. TH. SCHLŒSING.

« Dans la dernière séance de l'Académie, M. Berthelot a lu une note intitulée : *Remarques sur les conditions où s'opère la fixation de l'azote par les terres argileuses*, et qui est uniquement consacrée à la critique des expériences dont j'ai présenté les résultats dans la séance du 5 août. Je vais répondre à M. Berthelot aussi brièvement qu'il me sera possible.

« La lecture de sa note me suggère tout d'abord l'observation suivante :

« Les notes que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie résument parfois, en quelques pages, des recherches laborieuses et de longue haleine; elles sont par conséquent très sobres de détails. En général, je m'efforce de bien poser la question étudiée, j'indique le plan des recherches et les moyens d'exécution, puis viennent les résultats et la conclusion. C'est ainsi que j'ai procédé, en particulier, dans la rédaction de mes notes sur la fixation de l'azote gazeux par la terre végétale. Ces détails, que je passe sous silence, M. Berthelot en dispose arbitrairement et les remplace par des circonstances favorables à sa thèse, et qui sont accablantes pour moi. J'ai déjà eu à me défendre contre ce système, dans des discussions antérieures; nous allons le retrouver.

« Après avoir rappelé qu'il a pris soin d'établir les conditions négatives, où la fixation n'a point lieu, et les conditions positives, où cette fixation s'accomplit, M. Berthelot prétend que j'ai choisi les conditions négatives, *comme de propos délibéré.* Je vais montrer que j'ai choisi au contraire, de propos délibéré, des conditions toutes positives, me conformant ainsi d'avance au précepte que rappelle mon confrère : « Pour avoir le droit de contredire un résultat, il est de règle scientifique de se placer « dans les conditions mêmes où il a été obtenu. »

« M. Schlœsing, dit M. Berthelot, a opéré sur des flacons remplis au tiers de terre, « bouchés, couchés dans une petite serre, maintenus à une douce chaleur, et qui ont « été débouchés seulement une heure par semaine.... » Cette manière d'expérimenter en flacons clos, je l'ai trouvée dans un mémoire de M. Berthelot (1). Je lis, à la page 55 : « QUATRIÈME SÉRIE. *Flacons bouchés à l'émeri.* — C'est ici la série fondamentale pour la démonstration de la fixation de l'azote par les terres argileuses. »

« Devant cette déclaration solennelle, je n'avais pas à hésiter : j'ai usé de flacons fermés. Du reste, que les terres soient dans des flacons, dans des allonges, sous des cloches, peu importe la forme du vase ; l'essentiel est d'opérer dans une atmosphère confinée, pour éliminer tout apport d'ammoniaque ou d'acide nitrique qui se produirait au libre contact de l'air, mais dans une atmosphère toujours oxygénée, pour éviter le développement des microbes anaérobies.

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. 13, p. 55.

« Mais voici où j'ai péché :

« Mes flacons ont été débouchés seulement une heure par semaine, et mes atmosphères confinées, trop peu renouvelées, ont perdu leur oxygène circonstance mortelle pour les microbes fixateurs d'azote. C'est là l'objection sur laquelle insiste le plus M. Berthelot; mais il dit aussi que les doses d'eau étaient, dans la plupart de mes terres, trop élevées, et encore que mes expériences ont été commencées à la fin d'août, après la période de la végétation annuelle. Je réponds sur ces trois points.

« *Composition des atmosphères confinées.* — J'ai beaucoup étudié, bien avant que M. Berthelot s'occupât de questions agricoles, les rapports de terres très diverses avec l'oxygène de l'air, surtout à l'époque déjà éloignée où je poursuivais des recherches sur les conditions de la nitrification dans la terre végétale. L'expérience m'a appris que des terres d'une richesse moyenne en matières organiques, comme celles de Motteville et de Sauxemesnil, emploient une semaine au moins, l'été, par une température de 20°-25°, pour consommer l'oxygène de l'air contenu dans leurs interstices, alors qu'elles remplissent exactement un flacon bouché. Or le volume de l'air confiné dans la terre est, à peu près, la moitié du volume de celle-ci. Il résulte de là que mes flacons, remplis seulement *au tiers*, possédaient une réserve d'oxygène qui ne pouvait être épuisée qu'en cinq semaines. Cette réserve n'était pas même bien nécessaire, les flacons étant ouverts toutes les semaines.

« Mais voici un fait qui est encore plus probant que mon raisonnement. Ayant négligé, deux semaines de suite, de déboucher mes flacons, je me suis cru tenu d'en analyser les atmosphères, avant de réparer mon oubli. La dose maxima d'acide carbonique a été trouvée de 1, 5 pour 100; la dose minima d'oxygène a été de 17,1 pour 100. Donc je puis affirmer que mes atmosphères ont toujours eu une composition voisine de celle de l'air normal (1). Ainsi tombe l'objection capitale de M. Berthelot.

« *Humidité de mes terres.* — Parmi les conditions positives énoncées par M. Berthelot (2), je trouve la suivante concernant l'humidité : dosage d'eau limité de 2-3 à 15 pour 100 de terre sèche. Or les humidités de mes terres, ainsi qu'il résulte du tableau contenu dans ma note du 5 août, ont toutes été comprises entre ces limites.

« Je ferai observer ici que le taux absolu de l'eau contenue dans une terre est une donnée tout à fait insuffisante, lorsqu'il s'agit de l'influence de l'humidité sur la vie et le travail des microbes. Il faut compléter ce renseignement par des notions sur la constitution physique de la terre. Par exemple, une terre très argileuse est moins *mouillée* avec 15 pour 100 d'eau qu'une terre sableuse avec 5 pour 100. C'est pourquoi j'ai limité la dose d'eau dans mes sols de Joinville à 4-6 pour 100, tandis que j'ai laissé dans mes sols de Motteville et de Sauxemesnil de 11, 3 à 14,9 pour 100 d'eau.

« *Saison défavorable.* — Sur ce point, je rappellerai d'abord à M. Berthelot qu'il a obtenu de très remarquables fixations d'azote en opérant sur des lots de 50 kilogrammes de terres, abandonnées dans un grenier depuis le 25 octobre 1885 jusqu'au 20 novembre 1886. Ces expériences ont été commencées plus tard encore que les miennes, entreprises du 14 au 21 août.

« Mais admettons avec M. Berthelot que la fixation ait lieu surtout pendant la période d'activité de la végétation. La durée de mes expériences ne comprend-elle pas la fin de la saison végétative de 1888, et les mois d'avril, mai, juin de 1889? Pourquoi les microbes fixateurs d'azote n'ont-ils pas travaillé pendant le temps favorable? Cette fois, je ne puis être accusé de les avoir tués.

« M. Berthelot va nous dire pourquoi ils ont suspendu leur travail; encore ici, il a trouvé une condition négative, tellement négative que *le résultat négatif de mes expériences était écrit d'avance*. Cette condition s'énonce ainsi : *des terres qui viennent de*

---

(1) Les flacons étaient simplement fermés avec ces bouchons de liège plats que l'on appelle des *broches*.
(2) *Annales de chimie et de physique*, t. 14.

porter des légumineuses sont saturées d'azote et sont incapables d'en fixer de nouvelles quantités.

« Voilà une condition qui est de bien fraîche date. Je ne la trouve pas au nombre de celles que M. Berthelot a posées dans l'un de ses mémoires (1); parmi ces conditions, j'en vois bien une qui est relative au taux d'azote des terres, qui doit être compris entre 0,1 et 1,3-1,7 pour 1000. A cet égard, je suis en règle, mes taux étant compris entre 0,33 et 1,12. Je vois encore que la fixation d'azote ne se peut continuer indéfiniment dans une terre sans végétation, ce qui est bien incontestable; mais de saturation après certaines cultures et d'incapacité à fixer l'azote provenant de ce chef, il n'en est pas question.

« Il n'en est même pas question dans les pages du mémoire inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, avril 1889, auxquelles M. Berthelot me renvoie. Je viens de relire ces pages très attentivement : elles rapportent les conclusions tirées par l'auteur de ses expériences sur la culture de légumineuses. M. Berthelot constate la fixation de quantités d'azote souvent considérables, réalisées à la fois par les plantes et par les sols; pour ceux-ci, les quantités d'azote fixées sont tantôt supérieures, tantôt inférieures à celles que ces sols nus auraient fixées. Mais, ni dans ces pages, ni dans aucun des Mémoires de M. Berthelot, je ne trouve énoncé le fait qu'il m'oppose. Je ne connais aucune expérience de mon confrère qui montre qu'un sol venant de porter des légumineuses est saturé d'azote et n'en peut plus fixer.

« Enfin, pour achever sa démonstration, M. Berthelot invoque les résultats, conformes aux siens, obtenus par des observateurs autorisés, entre autres MM. Dehérain, Hellriegel et Wilfarth, Bréal, Franck. Mais il confond ici deux questions parfaitement distinctes :

« La fixation de l'azote gazeux par la terre végétale nue ;

« La fixation de l'azote gazeux par certaines espèces végétales.

« Je n'ai jamais envisagé que la première question.

« Les observations très intéressantes de M. Dehérain sur les parcelles cultivées de sa station de Grignon; les beaux travaux de MM. Hellriegel et Wilfarth; les expériences ingénieuses de M. Bréal concernent spécialement la deuxième question et ne résolvent nullement la première.

« En définitive, je puis maintenir ma conclusion antérieure, à savoir que je n'arrive pas à constater la fixation de l'azote par des terres végétales variées, sans végétation, bien que je me place dans des conditions où M. Berthelot l'a observée. J'ajoute qu'il m'est permis de garantir tous les chiffres qui figurent dans mes notes, ayant moi-même exécuté jusqu'aux moindres opérations exigées par mes recherches. »

— Propriétés pathogènes des microbes contenus dans les tumeurs malignes. Note de M. Verneuil.

« On discute beaucoup depuis quelque temps sur la nature parasitaire ou microbienne des tumeurs malignes : cancer, sarcome, épithéliomes, etc.

« Ceux qui l'admettent invoquent l'existence au sein de ces tumeurs de microbes divers réputés agents réels, cause première de la néoplasie.

« Ceux qui, sans la nier formellement, la mettent au moins en doute jusqu'à plus ample informé, ne voient dans cette invasion microbique, d'ailleurs indéniable en ce cas, qu'un fait accidentel, inconstant, n'étant pour rien dans l'apparition première et le développement régulier des néoplasmes.

« C'est cette dernière opinion que j'ai admise en 1883, époque à laquelle M. Nepveu, alors mon chef de laboratoire, et moi avons constaté, les premiers je crois, l'invasion microbienne de certaines tumeurs. »

Après avoir relaté les observations qu'ils ont eu occasion de faire et par lesquelles leur jugement s'est formé, M. Verneuil donne les conclusions suivantes :

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. 14, 1888.

« Conclusions. — 1° Le tissu des néoplasmes malins, cancers, sarcomes, épithéliomes, etc., peut être envahi, à un moment donné, par des microbes divers dont on ne peut encore déterminer sûrement ni l'origine, ni le genre, ni le nombre.

« 2° Cette invasion, dont les causes et le mécanisme sont également inconnus, peut rester plus ou moins longtemps latente, mais aussi, en certains cas, amener, dans l'évolution et la nutrition des tumeurs, diverses modifications, telles que l'accroissement rapide, le ramollissement et l'ulcération.

« 3° Les microbes ne se rencontrent pas dans tous les genres de néoplasmes, ni dans tous les néoplasmes d'un même genre, pas même dans tous les points d'un néoplasme cependant envahi. On ne les trouve, par exemple, ni dans les lipomes, ni dans les fibromes purs, ni dans les sarcomes ou les cancers commençants, à marche lente, à l'état cru et recouverts de peau saine; au contraire, on les observe à peu près constamment dans les néoplasmes ramollis et ulcérés.

« 4° Ces microbes, outre l'action irritante, phlogogène et pyrogène qu'ils exercent localement sur le tissu même de la tumeur envahie, possédent d'autres propriétés pathogènes qui peuvent intéresser l'économie tout entière. Ainsi, suivant toute vraisemblance, ils sont capables d'allumer une fièvre plus ou moins intense et irrégulière alors qu'ils sont encore renfermés dans une tumeur en voie d'accroissement rapide ou de ramollissement.

« De plus, lorsque, pendant l'ablation d'une tumeur qui les renferme, ils peuvent, mélangés aux fluides contenus dans les points ramollis, se répandre dans la plaie opératoire, ils la contaminent, l'infectent et l'inoculent de façon à provoquer le développement d'une fièvre septicémique capable d'entraîner la mort.

« 5° La connaissance de ce dernier fait, outre qu'elle plaide en faveur de l'ablation précoce des néoplasmes malins, si désirable à tous les points de vue, dicte encore aux chirurgiens certaines mesures préventives pendant et après l'extirpation des tumeurs infectées par les microbes. »

— Sur les progrès de la station de Roscoff. Note de M. de Lacaze-Duthiers. — Après avoir rappelé les efforts et la persévérance qu'il a mis à la création de cette station marine si précieuse pour l'étude de la zoologie, M. de Lacaze-Duthiers dit :

« Qu'il me soit permis d'ajouter que les deux laboratoires maritimes que j'ai annexés à la Sorbonne, au grand bénéfice des études zoologiques, sont les premiers à avoir joui des avantages de la lumière électrique, et je tiens à rappeler que, si l'un (Roscoff) a été fondé au moyen des sacrifices de l'État, l'autre (laboratoire Arago) a été construit et aménagé à l'aide des dons qui m'ont été faits et des sommes qui m'ont été confiées par les amis soucieux du progrès de la science française. Je dois encore signaler ce dernier fait : c'est que l'installation de la lumière électrique à Roscoff, qui vient d'être terminée il y a huit jours, est due à l'initiative privée et ne coûte rien à l'État. »

— Coup de foudre sur la tour Eiffel. Note de M. Mascart.

« Plusieurs de nos confrères ont pensé qu'il serait utile de donner quelques renseignements sur un coup de foudre qui a frappé le paratonnerre de la tour Eiffel pendant la soirée du 19 août 1889, et au sujet duquel on a publié des relations souvent exagérées. J'emprunterai les détails au rapport rédigé par M. Foussat, chef du service électrique, qui se trouvait sur la plate-forme supérieure pendant l'orage.

« La tour est munie actuellement d'une tige centrale au sommet et de huit tiges obliques sur la balustrade de la troisième plate-forme. La pointe de bronze avec bout de platine qui terminait la tige centrale avait été enlevée quelques semaines auparavant, parce qu'elle éprouvait des oscillations qui en faisaient craindre la chute.

« A 9 heures 40 minutes, une décharge a eu lieu sur le paratonnerre principal du sommet; elle a été accompagnée d'un bruit épouvantable, analogue à la détonation de deux pièces d'artillerie de petit calibre. Quelques gouttelettes rouges se sont détachées de la pointe; elles étaient dues probablement à la combustion dans l'air de parcelles de fer volatilisées. On a remarqué, en effet, que l'écrou qui terminait la tige portait

de petites bavures qu'il a été nécessaire de limer pour remonter une aigrette de pointes.

« Sur les paratonnerres de la plate-forme, on aperçut à diverses reprises des fusées lumineuses accompagnées d'un crépitement très manifeste.

« Le gardien du phare était près de son appareil, deux hommes manœuvraient les projecteurs sur la plate-forme et M. Foussat était lui-même adossé à la rampe, regardant le paratonnerre du phare. Il est intéressant de signaler qu'aucune de ces quatre personnes n'a éprouvé la moindre secousse au moment du coup de foudre; cependant, à cause de l'abondance de la pluie et de la possibilité d'un danger dans le cas d'une nouvelle décharge, les projecteurs ont été éteints et les trois personnes situées sur la plate-forme sont rentrées dans les laboratoires. Un nuage, descendu alors jusqu'à la hauteur du phare, s'est trouvé vivement éclairé. C'est sans doute à cette dernière circonstance qu'est due l'impression éprouvée par certaines personnes situées à quelque distance dans Paris, que le sommet de la tour, après l'éclair, paraissait enveloppé d'une lueur électrique tellement éclatante qu'elle a éclipsé la lumière des projecteurs.

« J'ajouterai que les instruments météorologiques placés au bas du paratonnerre n'ont subi aucun dommage.

« Ce coup de foudre est, en somme, conforme à tous les faits connus; il a montré aussi que la communication de la tour au sol est parfaite et que la sécurité dans l'édifice est absolue. »

— M. Hélouis adresse une note relative aux résultats obtenus par un nouveau mode de traitement des vignes phylloxérées par l'emploi du sulfure de carbone. — Renvoi à la commission.

— Note de M. Delaurier sur un procédé de destruction du grisou.

— Observations du pendule, effectuées en Russie. Extrait d'une lettre adressée à M. Faye par M. le général Steibnitski.

— Occultation de Jupiter par la Lune, du 7 août 1889. Note de M. Ch. André, présentée par M. Mascart.

— Sur l'angle de polarisation de la Lune. Note de M. J.-J. Landerer, présentée par M. Janssen.

— Sur les taches solaires. Extrait d'une lettre de M. G. Spoerer à M. Janssen.

— Sur les surfaces à double génération circulaire et sur les surfaces doublement enveloppées par des quadriques. Note de M. G. Kœnigs.

— Chaleur spécifique de la vapeur d'eau sous volume constant. Note de M. Ch. Antoine.

— Sur la suppression des étincelles dans les disjoncteurs. Note de M. Firmin Larroque.

— Action de l'eau sur le chlorure stannique. Note de M. Léo Vignon, présentée par M. Berthelot.

« Si l'on abandonne à elle-même, à la température ordinaire, une solution aqueuse moyennement concentrée de chlorure stannique, on observe que cette liqueur, au bout d'un temps plus ou moins long, subit dans sa constitution des changements notables. Le chlorure stannique et l'eau réagissent l'un sur l'autre avec le concours du temps.

« Ce phénomène est lié, ainsi qu'on le verra, aux *variations de la fonction acide dans l'oxyde stannique*, qui ont été l'objet d'une communication présentée récemment à l'Académie.

« H. Rose a avancé qu'il existait deux modifications de tétrachlorure d'étain hydraté correspondant, l'une à l'acide stannique, l'autre à l'acide métastannique. Nos expériences ne confirment pas cette conclusion.

« En réalité, les solutions aqueuses de chlorure stannique doivent être envisagées comme des mélanges d'eau, d'acide chlorhydrique et d'oxyde stannique. Dans ces

liqueurs, l'oxyde stannique évolue par polymérisations successives, ainsi que nous l'avons démontré. Ces polymérisations sont limitées par la présence de l'acide chlorhydrique. — Suivent les expériences de l'auteur.

« Il résulte, dit-il, de ces expériences que l'état chimique d'une solution aqueuse de chlorure stannique est instable et qu'il se modifie en tendant vers un équilibre variable avec la dilution et la température de la liqueur. Dans les solutions très concentrées (50 pour 100 de $SnCl^4.5H^2O$) et froides (10°), la polymérisation de l'acide stannique est très lente. Elle augmente très rapidement avec la dilution et l'élévation de température. — Suivent les expériences :

« La présence d'un excès d'acide chlorhydrique retarde et limite la polymérisation; les chlorures de potassium et de sodium agissent de même, quoique avec moins d'intensité. Il faut chercher dans ce fait la raison des avantages qu'offre aux teinturiers l'emploi du *pink salt* (chlorure stannique mélangé de chlorure de potassium), de préférence au chlorure stannique pur.

« Une expérience directe nous a montré l'influence du chlorure de potassium sur la polymérisation de l'oxyde stannique. En chauffant, en tubes scellés, de l'acide métastannique $Sn^5O^{11}H^2$, $20H^2O$ (1 molécule) avec du chlorure de potassium (20 molécules), mélangés de leur poids d'eau, pendant 4 heures, à 150°, on obtient une rétrogradation véritable. Après réaction, la basicité de l'acide métastannique, constatée dans le calorimètre, en mesurant la chaleur dégagée par son union avec un excès de potasse, avait doublé de valeur.

« On avait, en effet, dans les mêmes conditions de temps et de dilution :

Avant réaction $Sn^5O^{11}H^2$, $20H^2O + 2KOH +$ Aq dégageant..........	11 cal., 5
Après réaction — —	23 cal., 0

« La transformation bien connue de l'acide métastannique en acide stannique sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré est un phénomène du même ordre.

« En résumé, quand on mélange du chlorure stannique et de l'eau, on obtient une solution d'oxyde stannique dans l'acide chlorhydrique étendu. Cet oxyde stannique, très instable, ainsi que nous l'avons démontré dans nos recherches antérieures, tend à se polymériser. Avec le concours du temps, la polymérisation atteint un certain état d'équilibre, qui est fonction de la dilution, de la température et de la composition chimique de la liqueur. »

— De l'action des phosphates sur la culture des céréales. Note de M. G. Raulin, présentée par M. Pasteur.

Après une série d'expériences douteuses et non concluantes, l'auteur croit cependant pouvoir ainsi conclure :

« Il semble donc que les phosphates fossiles, les scories, la poudre d'os, etc., contiennent, à des degrés divers, une partie de leur acide phosphorique à un état d'assimilation comparable à celui des superphosphates et des phosphates précipités, et le reste, en majeure partie, à un état lentement assimilable, comparable à celui de l'acide phosphorique naturel des terrains.

« Il est donc probable que, dans la pratique agricole, on pourra employer les phosphates naturels tribasiques concurremment avec les phosphates industriels à acide phosphorique dit *assimilable*, à condition d'appliquer les premiers à haute dose, variable avec les espèces végétales et la nature du terrain, pendant les premières années, jusqu'à ce qu'ils aient suffisamment augmenté la richesse naturelle du sol en phosphates pour que la dose normale maintienne les récoltes à un niveau élevé. »

— De l'influence des excitations alternatives des deux nerfs pneumogastriques sur le rythme du cœur. Note de M. Lautanié.

— Sur le rapport entre l'intensité des radiations solaires et la décomposition de l'acide carbonique par les végétaux. Note de M. C. Timiriazeff.

— Sur la sécrétion oléo-gommorésineuse des Araucarias. Note de MM. Édouard Heckel et Fr. Schlagdenhauffen, présentée par M. Duchartre.

— Sur le gault et le cénomanien du sud-est de l'Espagne. Note de M. René Nicklès, présentée par M. Hébert.

— Sur la station zoologique de Cette. Note de M. Armand Sabatier, présentée par M. de Quatrefages.

— M. Mathieu-Plessy adresse une note « Sur un réactif du sucre de canne, du sucre de raisin et de l'acide pyrogallique. » (Voir page 1244.)

Séance du 2 septembre. — Définitions adoptées par le congrès international des électriciens. Note de M. Mascart.

« J'ai l'honneur de communiquer à l'Académie le texte de quelques propositions adoptées par le congrès international des électriciens, qui vient de se réunir à Paris, pour les applications industrielles :

« L'unité pratique de travail est le *joule*. Le joule vaut 10^7 unités C. G. S.; c'est l'énergie équivalente à la chaleur dégagée pendant une seconde par un ampère dans un ohm.

« L'unité pratique de puissance est le *watt;* c'est la puissance d'un joule par seconde. Le watt vaut 10^7 unités C. G. S.

« L'unité pratique, pour les coefficients d'induction, est le *quadrant*. Le quadrant, qui est une longueur, vaut 10^9 centimètres.

« La *fréquence* d'un courant alternatif est le nombre de périodes par seconde.

« L'intensité *efficace* d'un courant alternatif est la racine carrée du carré moyen des intensités.

« La force électromotrice *efficace* est la racine carrée du carré moyen des forces électromotrices.

« La résistance *apparente* d'un circuit est le facteur par lequel on doit multiplier l'intensité efficace pour obtenir la force électromotrice efficace.

« Pour évaluer en bougies l'intensité lumineuse d'une lampe, on prendra comme unité pratique, sous le nom de *bougie décimale*, la vingtième partie de l'étalon absolu de lumière défini par la conférence internationale de 1884.

« La bougie décimale, ainsi définie, se trouve être très sensiblement égale à la bougie anglaise (candle standard) et au dixième de la lampe Carcel. »

— Sur les résultats obtenus, à Bourganeuf (Creuse), pour la transmission de la force par l'électricité. Lettre de M. Marcel Deprez à M. le secrétaire perpétuel.

« Je suis heureux de vous annoncer que l'application de la transmission de la force par l'électricité, qui a été faite à Bourganeuf (Creuse) au moyen de machines à haute tension de mon système, installées par les soins de la Société pour la transmission de la force par l'électricité, fonctionne parfaitement depuis plusieurs mois.

« La distance de la chute d'eau qui fournit la force à la ville de Bourganeuf est de 14 kilomètres. La ligne qui transmet le courant est en bronze siliceux (cuivre pur); le fil est nu, il a 5 millimètres de diamètre et est posé sur de simples poteaux en sapin, munis d'isolateurs en porcelaine. La génératrice et la réceptrice sont à deux anneaux; elles ont chacune une force nominale de 100 chevaux. La force électromotrice normale de la génératrice est de 3,000 volts; mais ce chiffre est assez fréquemment dépassé. La durée du fonctionnement est de dix heures par jour.

« Je donnerai, dans la séance prochaine, des détails complets sur cette installation, qui est la première ayant fonctionné en France et problablement en Europe dans des conditions absolument pratiques, depuis les expériences faites entre Creil et Paris. »

— Sur la représentation analytique des perturbations des planètes. Note de M. Hugo Gylden.

— Recherches sur les relations qui existent entre la couleur des plantes et la richesse des terres en agents de fertilité. Note de M. Georges Ville.

« J'ai montré depuis longtemps, par des exemples nombreux et décisifs, qu'en appelant à son aide les plantes on pouvait, par de simples essais de culture, découvrir avec la plus grande facilité les éléments de fertilité que la terre contient et ceux qui lui manquent.

« Je résumerai, pour plus de précision, sous la forme d'un tableau les résultats obtenus au champ d'expériences de Vincennes :

	Rendement par hectare.	
	Récolte.	Grains.
	kilogr.	hectol.
Engrais complet	9570	39
Engrais sans azote	4317	13
Engrais sans phosphate	7533	24
Engrais sans potasse	7524	28
Engrais sans chaux	8200	37
Terre sans aucun engrais	3542	11

« La conclusion est évidente et forcée : la terre manque surtout de matière azotée, pourvue de chaux; elle est moins favorisée sous le rapport de la potasse et du phosphate de chaux. Quelle analyse pourra jamais fournir des renseignements de cet ordre? Les différences entre les produits des diverses parcelles d'un champ d'expériences ne se bornent pas seulement aux écarts dans le poids des récoltes; la hauteur, le facies général, la couleur des plantes accusent, eux aussi, des contrastes et des oppositions surtout dans la période qui précède la floraison. Laissant de côté aujourd'hui la taille, le poids, l'aspect, etc., je ne m'occuperai que de la couleur des feuilles. La couleur éprouve un changement considérable lorsqu'un des quatre termes de l'engrais complet manque à la terre; son intensité augmente ou diminue, la couleur reste verte ou tourne au jaune, suivant que la terre manque de phosphate, de potasse ou d'azote. La vue en masse des récoltes donne à cet égard des indications très caractéristiques. Devant ce témoignage que m'offrait le champ d'expériences de Vincennes depuis près de trente ans, l'idée m'est venue un jour de fixer la nuance exacte des plantes, à l'aide des cercles chromatiques de M. Chevreul. La méthode que j'ai suivie d'abord pour observer la coloration des feuilles était d'une extrême simplicité. J'observais de l'œil droit la masse des plantes qui couvraient les diverses parcelles, à l'aide d'un tube rectangulaire dont l'intérieur était noirci, et dans le même moment je cherchais de l'œil gauche à saisir sur des gammes de laines teintes en vert, tirées des séries des cercles chromatiques, l'écheveau qui s'en rapprochait le plus, d'accord avec M. David, chimiste aux Gobelins, qui a une grande expérience de la détermination des couleurs.

« Je viens de présenter les résultats donnés par le chanvre; mais mes observations ont porté sur le froment, le colza, la betterave, la pomme de terre, le trèfle, les légumineuses et les graminées de la prairie.

« Entre ces végétaux, les résultats sont différents, mais je ne considérerai aujourd'hui que les plantes à dominante d'azote; ici, c'est l'azote qui affecte de préférence la couleur des feuilles; s'il fait défaut, les plantes passent au jaune. Si la dose augmente ou diminue, le ton augmente ou diminue; enfin si la suppression porte sur les minéraux, le ton baisse généralement et passe au jaune, sans aller toutefois jusqu'à la nuance que détermine la suppression de l'azote.

« Mais tous ces résultats, malgré leur concordance, n'avaient pas encore le degré de précision auquel il me semblait possible de prétendre.

« Dans l'espoir de l'atteindre, j'essayai de substituer à l'observation des feuilles l'observation de la matière colorante diluée dans un volume invariable d'alcool. Sachant par les travaux de M. Arnaud que toutes les feuilles contiennent, indépendamment de la chlorophylle, une matière orangée qui est susceptible de cristalliser et qu'on peut obtenir absolument pure, je commence donc par dessécher dans le vide les feuilles, puis je les soumets à un premier traitement par l'éther de pétrole pour en extraire la carotine. Les feuilles sont reprises ensuite par l'alcool absolu, qui dissout la totalité de

la chlorophylle; car, après ce second traitement, il ne reste que le tissu végétal, absolument terne et sans matière colorante.

« Les dissolutions que l'on obtient ainsi avec des poids égaux de feuilles et des volumes égaux d'alcool sont toutes vertes à des degrés d'intensité différents, et conformes à l'observation directe des feuilles. Mais cette fois, si la nuance est pure, sans trace de rabat, les différences sont moins accusées; aussi, pour définir les liquides, l'échelle des cercles chromatiques n'ayant pas une progression assez ménagée, faut-il employer la méthode colorimétrique. Grâce aux gammes intermédiaires que possède le laboratoire des Gobelins, on a pu traduire ces résultats dans la langue des couleurs et obtenir aussi une gamme colorée qui correspond à celle fournie par l'observation directe des feuilles. Mais ici se présente maintenant un ordre de faits aussi nouveaux qu'inattendus.

« On se rappelle que les feuilles avaient été traitées en premier lieu par l'éther de pétrole, pour en extraire la carotine, substance bien définie chimiquement, qu'on peut obtenir à l'état de pureté parfaite.

« Parmi ses propriétés, il en est une fort curieuse qui a été signalée par M. Arnaud : c'est de fournir des solutions dont l'intensité colorante est très différente suivant la nature du dissolvant. Dans l'éther de pétrole, la dissolution a une nuance jaune peu intense; mais, si l'on évapore l'éther de pétrole et qu'on reprenne le résidu par un volume égal de sulfure de carbone, la dissolution revêt une coloration orangée très chaude.

« Ayant évaporé dans le vide toutes les dissolutions de carotine dans l'éther de pétrole pour les reprendre par le sulfure de carbone, j'ai obtenu une gamme orangée qui correspondait à celle de la chlorophylle dans tous ses termes.

« La suppression de l'azote porte l'atteinte la plus profonde. La suppression des minéraux se traduit par une atténuation dans l'intensité de la nuance. Les gammes verte et orangée se contrôlent réciproquement.

« Nous arrivons ainsi à ces trois conclusions :

« 1° La coloration des feuilles change suivant les conditions où les plantes sont venues, c'est le fait culminant, primordial;

« 2° La couleur des liquides obtenus en traitant les feuilles par l'alcool après en avoir extrait la carotine correspond à l'observation directe des feuilles, mais présente des différences d'intensité moins accusées;

« 3° Les dissolutions orangées de carotine présentent des variations d'intensité correspondantes à celle de la chlorophylle et forment une gamme parallèle à la première.

« Ces conclusions sont le fruit de cinq années d'observations assidues, et pourtant je ne les présente que comme des conclusions d'attente.

« Fournir aux agriculteurs des indications positives sur l'état de la terre, sans les astreindre à faire eux-mêmes des champs d'expériences, est le but que je poursuis. Pour cela, je m'applique à créer des types végétaux grâce auxquels les hommes pratiques, une récolte étant donnée, suivant le type dont elle se rapprochera le plus, pourront savoir ce que la plante a reçu et ce qui lui a manqué, c'est-à-dire ce qui manque à la terre elle-même.

« Je ferai de cette nouvelle étude, d'une application plus pratique, l'objet d'une deuxième note.

« Voici, en attendant, les variations de couleurs que les feuilles présentent lorsqu'on les observe directement, ou qu'on a recours aux dissolutions vertes et orangées qu'on peut obtenir à leur aide. » (Suit une feuille représentant ces couleurs.)

— M. le duc DE VERAGUA, vice-président de la commission du quatrième centenaire de la découverte de l'Amérique par Cristophe Colomb, instituée par le gouvernement espagnol, adresse à l'Académie une circulaire convoquant à un concours pour la composition d'un ouvrage destiné à perpétuer le souvenir de la grande découverte de 1492. L'ouvrage, en prose, peut être écrit en espagnol, portugais, anglais, allemand, français ou

italien, et doit être présenté avant le 1er janvier 1892. Il sera décerné un prix de *trente mille francs* et un accessit de *quinze mille francs*.

— M. Bouquet de la Grye fait hommage à l'Académie, pour la bibliothèque de l'Institut, des cartes et ouvrages récemment publiés par le service hydrographique de la marine.

— Sur la comète Brooks (6 juillet 1889). Note de M. Charlois, présentée par M. Tisserand.

— Sur l'aspect et sur un compagnon de la comète Brooks (6 juillet 1889). Note de M. G. Bigourdan, présentée par M. Mouchez.

— L'induction unipolaire et bipolaire sur une sphère tournante. Note de M. Ch.-V. Zenger.

— Les lois électrodynamiques et le mouvement planétaire. Note de M. Ch.-V. Zenger.

— Nouvelles expériences sur le venin de la salamandre terrestre. Note de M. C. Phisalix, présentée par M. A. Chauveau. — Dans cette note, je me bornerai à exposer les résultats que j'ai obtenus sur les points suivants : 1° Quelle est la dose mortelle et comment varie-t-elle selon le mode d'introduction dans l'organisme? 2° Peut-on produire l'accoutumance par des inoculations préventives? 3° La salamandre est-elle réfractaire à son propre venin? Suivent les expériences. « En résumé, dit l'auteur, la dose mortelle minima de chlorhydrate de salamandrine pour le chien est d'environ 1 milligr. 8 par kilogramme d'animal *en injection sous-cutanée*, de 1 milligramme en *injection intra-veineuse* et de 8 milligrammes ou 10 milligrammes par la *voie stomacale*. Par une série d'inoculations préventives, on peut produire une accoutumance graduelle pour des doses mortelles. Enfin, à la dose de 5 milligrammes à 10 milligrammes *en injection sous-cutanée*, et de 1 milligramme *en injection intra-veineuse*, ce principe actif est mortel pour la salamandre elle-même. »

— Sur les effets cardiaques des excitations centrifuges du nerf vague, indéfiniment prolongées au delà du retour des battements du cœur. Note de M. F. Laulanié, présentée par M. A. Chauveau.

— Cathétérisme des uretères. Note de M. P. Poirier, présentée par M. Sappey.

— Sur l'ovogénèse, la structure de l'ovaire et la régression du parenchyme des gordiens. Note de M. M.-A. Villot, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur le *polyodontes maxillosus*. Note de M. Rémy Saint-Loup, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— La protophylline dans les plantes étiolées. Note de M. C. Timiriazeff, présentée par M. Berthelot.

« Dans ma première note (1) sur ce sujet, j'ai fait connaître l'existence d'un dérivé de la chlorophylle, obtenu par réduction et pouvant régénérer cette substance en s'oxydant à l'air. Les propriétés optiques de ce corps me firent supposer : 1° qu'il provient de la chlorophylle, principe vert de la chlorophylle que j'ai isolé en 1869; 2° qu'il doit se trouver dans les plantes étiolées et donner naissance à la chlorophylle par suite d'un phénomène d'oxydation analogue. Des recherches nouvelles (exécutées en avril 1888) viennent confirmer mes prévisions sur ces deux points.

— M. Tony-Garcin adresse une note « sur le pouvoir rotatoire de la matière sucrée dans les vins de mistels ».

Séance du 9 septembre. — Sur la fixation de l'azote atmosphérique, par M. Berthelot.

« On enseignait partout, il y a quelques années, que l'azote libre de l'atmosphère ne

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livraison 533, mai 1886, p. 561.

joue aucun rôle en végétation, ni en agriculture. C'était la doctrine classique, à part quelques protestations isolées. A l'heure présente, cette doctrine paraît abandonnée, sauf peut-être par M. Schlœsing, qui ne s'est pas expliqué clairement sur ce point. Ce changement dans l'opinion des savants a été provoqué, qu'il me soit permis de le rappeler, par mes recherches poursuivies depuis six ans, tant sur la terre nue que sur la terre pourvue de végétaux, avec un enchaînement méthodique, une variété d'expériences et une multiplicité de contrôles qu'il ne m'appartient pas d'apprécier. Mes recherches en ont suscité d'autres, qui en ont vérifié les résultats généraux, en même temps qu'elles conduisaient à des découvertes originales. L'influence des légumineuses, affirmée depuis si longtemps par M. G. Ville, a été retrouvée, avec une signification nouvelle et imprévue, par mes travaux (1) et par ceux de MM. Hellriegel et Willfarth, exécutés parallèlement.

« Les uns et les autres, aussi bien que ceux de M. Dehérain et de M. Joulie, ont établi la fixation simultanée de l'azote par la terre végétale.

« J'ai montré que cette fixation s'opère sous l'influence de certains microbes, et MM. Hellriegel et Willfarth, ainsi que M. Bréal, ont confirmé et précisé le rôle de ces microbes, en tant que donnant lieu à une véritable symbiose ou vie commune à la terre et à la plante. Enfin j'ai établi que certaines terres nues (c'est-à-dire pourvues de leurs microbes), sables argileux d'abord, puis terres végétales proprement dites, avaient la faculté de fixer l'azote, aussi bien en l'absence des végétaux supérieurs qu'avec le concours des légumineuses; mes expériences sur ce point ont été répétées avec succès par M. Frank, de Berlin, puis, d'après une note présentée aujourd'hui même, par M. Péchard, et, d'une manière plus décisive encore, par M. Tacke (2).

« Toutes ces découvertes et observations sur la terre et sur les êtres vivants qui s'y développent portent sur des phénomènes connexes, que j'ai étudiés simultanément sur la terre nue, sur ses microbes et sur les végétaux supérieurs; phénomènes qu'il n'est pas possible de traiter comme indépendants les uns des autres, et dont l'ensemble et la concordance mettent au-dessus de toute contestation le fait fondamental de la fixation de l'azote libre de l'atmosphère, par le concours des matières minérales et des êtres vivants; j'en réclame l'initiative; le temps éclaircira le reste.

« J'ajouterai que, dans ces conditions, il ne me paraît pas utile d'expliquer davantage pourquoi l'on obtiendrait des résultats négatifs : soit en exposant les terres à la vapeur délétère du mercure, soit en les chauffant de façon à y tuer les microbes, soit en opérant sur des terres déjà saturées d'azote par la méthode la plus efficace qui soit connue, la culture préalable des légumineuses, et par surcroît maintenues dans une atmosphère trop étroite, condition où l'expérience a prouvé, indépendamment de toute théorie ou argumentation, que la fixation de l'azote cesse d'avoir lieu, etc. Le nombre des procédés par lesquels on peut empêcher, même sans le savoir, un être vivant d'exister ou d'exercer ses fonctions est illimité.

« Mais je n'ai pas l'intention de m'attarder plus longtemps dans une polémique stérile; il me paraît plus profitable à la science de continuer à approfondir l'étude des relations entre la terre, les plantes et l'atmosphère. Dans le cours des expériences que j'ai récemment communiquées à l'Académie, j'ai exécuté une recherche spéciale sur les matières azotées, gazeuses et volatiles, exhalées par la terre et les plantes dans l'atmosphère qui les entoure; je demande la permission d'en exposer les résultats. »

— Observations sur la formation de l'ammoniaque et de composés azotés volatils, aux dépens de la terre végétale et des plantes, par M. Berthelot.

« C'est un fait bien connu des botanistes que les plantes cultivées dans une atmosphère restreinte et humide tendent le plus souvent à dépérir : elles sont, dit-on,

(1) Publiés en août 1888.

(2) *Landwirthschaftliche Jahrbücher*, p. 489, 1889. — Dans les expériences de ce savant, une terre qui avait servi à la culture préalable des légumineuses (lupins) a, au contraire, constamment perdu de l'azote : résultat conforme avec les objections que j'ai faites récemment à M. Schlœsing.

asphyxiées par la vapeur d'eau, même en présence de doses d'acide carbonique et d'oxygène convenables. Cependant, dans une atmosphère illimitée, la présence de l'eau, sous forme liquide ou gazeuse, est au contraire réputée favorable à la végétation. J'ai reconnu pareillement, dans mes expériences sur la végétation, exécutées dans des cloches closes de 45 à 50 litres, qu'un renouvellement d'air quotidien s'élevant à un volume égal, c'est-à-dire à 50 litres, ne suffit pas pour assurer le développement normal des plantes; celles-ci ne gagnant guère de carbone, malgré l'introduction de doses convenables d'acide carbonique. En faisant passer 150 litres d'air (pendant une heure par jour), la végétation s'effectue mieux et la plante finit par s'enrichir à la fois en carbone et en azote; cependant sa végétation n'est pas encore normale. Des faits du même ordre ont été signalés par d'autres observateurs.

« Ces faits sont d'ailleurs analogues à ceux qui ont été reconnus sur l'homme et sur les animaux supérieurs, dont le séjour prolongé dans une atmosphère confinée, même suffisamment riche en oxygène et pauvre en acide carbonique, finit par leur devenir nuisible, tandis qu'ils vivent mieux dans une atmosphère libre et illimitée.

« La différence entre ces effets, dans le cours de la vie animale, serait due, d'après MM. Brown-Séquard et d'Arsonval, à une sorte d'auto-infection, produite par de petites quantités de ptomaïnes ou autres composés volatils, maintenus en rapport avec l'être vivant dans une atmosphère restreinte.

« Je suis arrivé à constater l'existence de principes du même ordre dans une atmosphère confinée, maintenue en contact avec la terre seule, ou recouverte de végétaux. » — Suivent les détails des expériences.

— Sur la nitrification de l'ammoniaque, par M. Th. Schlœsing.

« A l'époque déjà éloignée où j'étudiais la formation des nitrates dans les sols, j'ai montré que l'ammoniaque, introduite dans une terre végétale, s'y convertit rapidement en acide nitrique, lorsque les conditions d'humidité, d'aération, de température, d'alcalinité du milieu sont convenablement réalisées. Je n'ai pas recherché alors si l'ammoniaque laisse dégager, pendant son oxydation, une partie de son azote à l'état gazeux. Comme cette question, très intéressante pour la pratique agricole, rentre dans le cadre des études que je poursuis maintenant sur la déperdition d'azote gazeux pendant la décomposition des matières organiques, je me suis attaché à la résoudre.

« La même méthode, les mêmes appareils que j'ai décrits dans ma communication du 4 février de cette année, peuvent être mis en œuvre quand la matière soumise à l'expérience est de la terre végétale plus ou moins chargée d'ammoniaque. Sans revenir sur leur description, je rappellerai seulement que la méthode consiste à mesurer l'azote gazeux, au début et à la fin d'une expérience, dans l'atmosphère confinée qui enveloppe la matière, et que le dispositif de l'appareil employé permet l'absorption continue de l'acide carbonique produit et l'introduction d'oxygène pur en remplacement de celui qui se consomme incessamment. »

— Sur l'étude bactériologique des lésions de la péripneumonie contagieuse du bœuf. Note de M. S. Arloing.

— Sur quelques observations faites à l'observatoire d'Alger. Note de M. Ch. Trépied.

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie quelques observations faites à l'observatoire d'Alger sur la comète découverte aux États-Unis le 6 juillet 1889 par M. Brooks, et sur le compagnon dont l'existence a été signalée, pour la première fois, il y a quelques jours, par M. Charlois, de l'observatoire de Nice. Ce compagnon, découvert à l'aide de la grande lunette de $0^m,76$ que possède cet observatoire, a pu ensuite être vu à Alger dans un télescope de $0^m,50$ d'ouverture et dans l'équatorial coudé de $0^m,318$, et nous savons d'ailleurs, par la communication de M. Bigourdan, faite à l'Académie dans sa dernière séance, qu'il a été vu également à l'équatorial de $0^m,305$ de l'observatoire de Paris. Mais, pas plus à Alger qu'à Paris, il n'a été possible de reconnaître avec certitude la séparation du noyau de la comète principale signalée, il y a quelques semaines, par les astronomes du mont Hamilton aux observatoires d'Europe.

— M. Dominicus soumet au jugement de l'Académie un mémoire intitulé : *Le diabète produit par l'extirpation totale du pancréas.*

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, un ouvrage adressé par M. Palacio, en cinq volumes in-4°, intitulé : *Mexico à través do los siglos.*

— Observations de la comète Brooks (6 juillet 1889) et de son compagnon, faites à l'observatoire d'Alger, au télescope de $0^{m},50$; par MM. Rambaud et Sy.

— La spectophotographie des parties invisibles du spectre solaire. Note de M. Ch.-V. Zenger.

— Recherches sur les sulfites. Note de M. P.-J. Hartorg.

— Sur un nouveau camphre monobromé. Sur la constitution des dérivés monosubstitués du camphre. Note de M. P. Cazeneuve, transmise par M. Friedel.

— Sur l'acide phénoldisulfonique. Note de M. J. Allain le Canu.

— Influence, dans les terres nues, du plâtre et de l'argile sur la conservation de l'azote, la fixation de l'azote atmosphérique et la nitrification. Note de M. Pechard (Extrait par l'auteur.)

« *Résumé.* — Dans des sables siliceux presque purs, additionnés d'azote organique sous forme de tourteau, à la dose de 1 gramme environ par kilogramme, pourvus de ferment nitrique, maintenus très peu humides et exempts de végétation pendant dix-huit mois, la déperdition d'azote a été considérable et s'est élevée jusqu'à 70 pour 100. Elle est plus grande dans les sables grossiers que dans les sables fins.

« Les quantités d'ammoniaque et d'acide azotique trouvées à la fin de l'expérience sont faibles, n'atteignant pas 15 pour 100 de l'azote initial.

« L'addition de plâtre, à la dose de 5 grammes par kilogramme, dans les mêmes conditions, a réduit la déperdition d'azote à 58 pour 100 au maximum. L'azote conservé, sous l'influence du plâtre, se retrouve dans les sols à l'état d'ammoniaque et surtout d'acide azotique. L'effet de conservation et de nitrification est plus marqué dans les sables à éléments fins, offrant des conditions d'aération et d'humidité plus favorables à la nitrification.

« Les expériences antérieures sur des sols identiques, maintenus dans un état moyen d'humidité, avaient fourni des doses d'azote nitrique beaucoup plus fortes, malgré une durée moitié moindre (neuf mois). La sécheresse est évidemment défavorable à la nitrification.

« L'azote organique se transforme d'abord en azote ammoniacal, dont la présence se constate avant toute trace d'acide azotique ou azoteux.

« L'azote, si les conditions de nitrification font défaut, se dégage de nos terres, sous forme d'ammoniaque ou de carbonate d'ammoniaque, et ultérieurement sous forme d'azote gazeux, par la réaction bien connue sur l'ammoniaque de l'acide azoteux, dont la présence, en plus ou moins petite quantité, se constate toujours.

« Le sulfate de chaux retient l'ammoniaque à l'état de sulfate d'ammoniaque, et contribue indirectement à la production d'acide azotique, en conservant l'azote sous une forme où il est facilement nitrifiable.

« Le rôle de sulfate de chaux ne paraît pas se borner là. Il semble participer plus directement au phénomène de la nitrification, en vertu d'une action, encore mal connue, qu'on a essayé d'expliquer par sa faculté de désoxydation et de réoxydation, action qui lui serait commune avec les sulfates de soude et de potasse, dont la transformation en sulfate d'ammoniaque est plus difficile à comprendre, et qui n'en ont pas moins manifesté, dans nos expériences antérieures, une influence très marquée sur la nitrification, moindre, il est vrai, que celle du sulfate de chaux.

« Rien n'autorise à penser que les terres sableuses, durant le cours de cette expérience, aient prélevé de l'azote dans l'atmosphère.

« La présence du chlorure de sodium, à la dose de 1 millième, n'entrave pas l'action

nitrifiante du plâtre. Elle est même favorable, en maintenant, grâce à l'hygroscopicité de ce sel, un peu d'humidité. A une certaine dose, que nous n'avons pas déterminée, le sel marin doit être nuisible.

« L'incorporation, à la dose de 10 pour 100, d'argile pure dans les sables maritimes, dans les conditions indiquées plus haut, faible humidité, présence du ferment nitrique et absence de végétation, a réduit notablement la perte d'azote.

« L'accroissement d'acide nitrique n'est marqué que pour le sable à gros éléments, auquel l'argile aura donné un peu plus de cohésion et d'humidité. Il y a eu diminution d'acide nitrique, pour le sable fin. Les quantités d'ammoniaque ont augmenté dans les deux sols sableux, ce qui est conforme au fait connu, de la propriété que possède l'argile de retenir l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque. L'argile, par elle-même, quoique retenant l'azote ammoniacal, semble plutôt nuisible qu'utile à la nitrification.

« L'addition de plâtre, à la dose de 5 millièmes, dans les sables siliceux mélangés d'argile en proportions variant de 10 à 40 pour 100, a eu pour résultat de réduire progressivement les pertes d'azote. L'effet est surtout marqué dans les terres à éléments fins. Le sol à sable fin, renfermant 40 pour 100 d'argile, présente même un *gain d'azote*, s'élevant à 28,53 pour 100 de l'azote initial. Excepté dans les sols à gros sable, où le taux d'azote nitrique ne varie guère, les quantités d'acide azotique vont en croissant avec la proportion d'argile.

« Les quantités d'ammoniaque croissent parallèlement, mais moins rapidement que celles de l'acide nitrique, dans les terres à éléments fins.

« Le plâtre et l'argile concourent simultanément à la conservation de l'azote sous forme ammoniacale; mais l'argile seule immobiliserait, en grande partie, cette ammoniaque et cesserait bientôt d'en fixer de nouvelles quantités, si le plâtre ne la lui enlevait à l'état de sulfate facilement nitrifiable, et ne maintenait ainsi toujours active la faculté fixatrice de l'argile pour l'ammoniaque.

« Une terre argilo-sableuse plâtrée, renfermant 40 pour 100 d'argile et 1 millième environ d'azote organique (1 gr, 023 par kilogramme), a présenté, après dix-huit mois, un *gain d'azote*, prélevé dans l'atmosphère, atteignant 0 gr. 293 par kilogramme ou 28,53 pour 100 de l'azote initial. Or, des recherches faites par d'habiles expérimentateurs, il résulte qu'une terre sèche, non calcaire, absorberait au maximum 23 kilogrammes d'azote ammoniacal, annuellement à l'hectare; ce qui constituerait pour la période de dix-huit mois, un apport de 0 gr. 018 d'azote par kilogramme (1,75 pour 100) à notre terre. La majeure partie de l'azote aurait donc été fixée à l'état d'azote libre (26,8 pour 100).

« Rien n'autorise à penser que le fait de fixation d'azote gazeux doive être limité à la terre où l'on a constaté un gain réel; mais il y a tout lieu de croire que les terres ayant la même constitution et ne différant que par des proportions moindres d'argile jouissent de la même propriété, non mise en évidence toutefois, parce que, dans ces terres, les gains n'auraient pas définitivement compensé les pertes.

« Comme conclusions pratiques à tirer de ces expériences, on prévoit que l'emploi du plâtre sera avantageux dans la plupart des sols végétaux.

« Saturant, à faible dose, les terres calcaires, à cause de son peu de solubilité dans l'eau, le plâtre s'opposera à la déperdition d'azote, considérable dans ces terres, à l'état de carbonate d'ammoniaque. Dans les terres pauvres en chaux, il devra être préféré, comme amendement, à la chaux ou au calcaire. Son effet sera surtout marqué dans les terres peu humides, pauvres en calcaire, argilo-sableuses, où il retiendra l'azote et en facilitera la nitrification, sans danger d'entraînement des nitrates par les eaux.

« L'influence favorable du plâtre sur les légumineuses, notamment sur la luzerne, et aussi des superphosphates qui renferment toujours une forte proportion de sulfate de chaux, doit être en grande partie, attribuée à son pouvoir nitrifiant. On sait que les

nitrates ont une tendance marquée à s'infiltrer dans les couches profondes du sol, où ils ne sont pas perdus pour les longues racines de la luzerne.

« Les plantes à racines superficielles, telles que les céréales, bénéficieront aussi de l'emploi du plâtre, surtout dans les régions où le sol n'est pas exposé au délavage, par suite de pluies abondantes.

« C'est avec raison que, pour les essais comparatifs sur les actions des superphosphates et des phosphates divers, les agronomes conseillent depuis quelque temps d'introduire, dans ces derniers, une dose de plâtre égale à celle du sulfate de chaux, qui se trouve dans les premiers. On pourra ainsi ramener à ses justes proportions la supériorité relative des superphosphates. »

— Fabrication des verres rouges pour vitraux (XIIe et XIIIe siècle). Note de MM. Ch.-Er. Guignet et L. Magne.

« Pendant longtemps, l'art de colorer le verre en beau rouge à l'aide du cuivre fut pour ainsi dire oublié. Dès 1826, Bontemps, l'un de nos plus habiles verriers, avait retrouvé le procédé perdu : il fabriquait d'admirables verres rouges ; et la production des verres *doublés* de rouge a continué dans plusieurs verreries.

« On attribue généralement la coloration du verre rouge à la présence de l'oxydule de cuivre (oxyde cuivreux, sous-oxyde). Ebell prétend, au contraire, que la couleur est due à du cuivre métallique extrêmement divisé, à l'état de dissolution dans la masse vitreuse.

« Quoi qu'il en soit, tout procédé qui donne lieu à la formation de sous-oxyde de cuivre au contact du verre fondu produit la coloration rouge caractéristique ; mais on peut admettre qu'à une température très élevée le sous-oxyde est dissocié et donne du cuivre métallique.

« On peut opérer avec le sous-chlorure de cuivre : ce produit s'obtient aisément par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le cuivre, en ajoutant de temps en temps un peu d'acide azotique. La liqueur brune est précipitée par l'eau ; le précipité blanc est lavé et séché rapidement à l'abri de l'air.

« Chauffé entre deux lames de verre, le sous-chlorure de cuivre donne immédiatement du rouge ; il est décomposé par l'une des vases du verre (la soude, par exemple) en sous-oxyde de cuivre et chlorure de sodium. On peut le vérifier aisément en chauffant à la lampe d'émailleur du sous-chlorure de cuivre au fond d'un tube fermé dans lequel s'adapte exactement un second tube également fermé. Aussitôt que le verre se ramollit, on souffle pour appliquer l'une sur l'autre les deux surfaces de verre et préserver du contact de l'air la partie colorée en rouge. En verrerie, ce genre de travail serait très facile à réaliser.

« On peut aussi faire réagir l'un sur l'autre deux verres de composition différente : l'un chargé d'oxyde de cuivre (coloré en vert bleu) ; l'autre contenant un excès de protoxyde de fer (d'une teinte jaunâtre).

« M. Henrivaux, sous-directeur de la manufacture de Saint-Gobain, a donné la composition de deux verres semblables :

	I.	II.
Carbonate de soude	100	100
Carbonate de chaux	50	50
Sable	260	260
Oxyde de cuivre noir	10	»
Oxyde de fer (battitures)	»	15

« Les deux verres étant fondus à part, on obtient par le mélange une masse vert foncé parsemée de larges veines rouge pourpre.

« C'est par l'action mutuelle de deux verres analogues, prolongée pendant un temps suffisant, que M. Fremy a reproduit l'aventurine.

« Dans un verre marbré (de la maison Appert), les veines rouges semblent opaques par réflexion, mais elles paraissent d'un vert foncé par transparence.

« On a souvent essayé de donner à nos verres modernes doublés de rouge l'aspect des verres anciens en rendant la surface rugueuse, inégale ; mais ces verres conservent toujours le ton cru, l'aspect neuf des produits contemporains.

« Pour expliquer cet insuccès, nous avons étudié la composition des verres rouges anciens (XIIe et XIIIe siècle) sur des échantillons authentiques provenant des restaurations des grandes verrières confiées à M. Leprévost.

« On peut diviser en trois catégories les verres rouges mis en œuvre par les artistes du moyen âge :

« 1° Verres jaspés a la surface. — Sur l'une des faces, ces verres portent des veines rouges très inégales et même nulles en certains points. Ces veines ont été produites pendant le soufflage ; elles ont subi l'action de l'*étendage* du verre en forme de plateau, à l'extrémité de la canne, par la force centrifuge ; comme chacun sait, les verres anciens étaient des verres *à boudines* et non des verres soufflés *en manchons* comme les nôtres. Les verres jaspés étaient employés fort adroitement par les anciens peintres-verriers pour les vêtements de couleur rouge : les veinages étaient disposés de manière à figurer les plis des tissus.

« 2° Verres doublés entre deux épaisseurs. — On interposait une mince couche de verre rouge (moins d'un demi-millimètre d'épaisseur) entre deux couches de verre incolore. L'effet produit est fort différent de celui de nos verres doublés à l'extérieur : en effet, quand les rayons lumineux traversent obliquement un milieu ainsi composé, ils se réfléchissent plusieurs fois sur les faces intérieures et produisent des jeux de lumière tout particuliers.

« 3° Verres marbrés a l'intérieur. — a) *Marbrures contournées.* — Ces marbrures sont formées de minces couches de verre, à surface rouge, contournées de la façon la plus capricieuse : tantôt la lumière traverse une grande épaisseur de rouge, tantôt elle ne rencontre qu'une épaisseur relativement très faible.

« L'aspect si harmonieux des anciens verres rouges, leur éclat à la fois vif et doux, doivent être attribués à ces variations insensibles dans l'intensité de la coloration, d'un point à un autre de la masse vitreuse vue par transparence.

« En effet, tous les artistes savent qu'il faut absolument éviter les teintes plates tout à fait uniformes ; par exemple, le fond bleu d'une mosaïque n'est jamais fait avec des *smaltes* (morceaux d'émail) de la même valeur de ton : le fond paraîtrait absolument cru, *dur à l'œil*, et nuirait à toute la composition. Le mosaïste emploie des smaltes du même bleu, mais de *tons très inégaux* (plus ou moins foncés). A distance, le fond bleu prend quelque chose d'inégal, de vaporeux, comme le ciel bleu (même tout à fait pur) qui n'a jamais la même intensité dans toutes ses parties.

« Comment les habiles verriers du moyen âge ont-ils pu réaliser des produits si bien adaptés aux exigences de l'art ? C'est certainement au moyen de deux verres agissant l'un sur l'autre, comme dans le procédé de M. Henrivaux.

« Nos habiles fabricants pourront certainement reproduire les différentes espèces de verre rouge employées par les artistes du moyen âge : ce qui serait fort utile, non seulement pour la restauration des anciennes verrières, mais pour la création de vitraux modernes appropriés à la décoration de nos édifices. »

La séance est levée à 4 heures.

Séance du 16 septembre 1889. — M. le Ministre de l'instruction publique transmet à l'Académie la traduction d'un article du journal américain *la Tribune*, relatif à la substitution, dans l'État de New-York, de l'emploi de l'électricité à la pendaison pour les exécutions capitales.

L'Académie, après lecture et discussion, renvoie cette communication à la section de Physique et à la section de Médecine et Chirurgie, auxquelles M. Marcel Deprez est prié de s'adjoindre.

L'Académie arrêtant là son compte rendu, nous allons reproduire le compte rendu d'un assistant, celui du journal *le Temps*.

« *L'électricité et la peine de mort.* — M. le Secrétaire perpétuel donne lecture d'un rapport transmis à M. le Ministre de l'instruction publique par le Ministre des affaires étrangères, sur l'application de l'électricité pour remplacer la pendaison dans les exécutions capitales, aux États-Unis. Ce rapport est surtout curieux en ce qu'il contient l'opinion de M. Edison sur cette question qui soulève de nombreuses discussions juridiques de l'autre côté de l'Atlantique. Il rappelle qu'un nommé Keller a été condamné à mort dernièrement, avec application de la nouvelle loi, substituant l'électricité à la pendaison; les avocats du condamné ont obtenu un sursis dans l'application de la peine, en se basant sur ce que cette peine est inconstitutionnelle.

« L'électricité, disent-ils, ne donnerait la mort que lentement et après de longues souffrances. Plusieurs enquêtes et contre-enquêtes ont été ordonnées pour vérifier ces affirmations. Dans ces conditions, on attachait une grande importance à l'opinion du premier électricien du monde. Avant l'audience dans laquelle a été reçue la déposition de M. Edison, de nombreux paris avaient été engagés; le savant américain, notamment, offrait cent dollars à un témoin qui prétendait pouvoir supporter un courant de plus de cent volts.

« Dans sa déposition, M. Edison compare d'abord les effets des courants continus et des courants alternatifs; les effets de ces derniers sont les plus dangereux. Il a fait ses expériences sur deux cent cinquante employés de ses usines, avec des courants de force différente, et il a constaté que presque tous avaient la même force de résistance. M. Edison rentre dans le détail et montre comment agissent les courants et comment on peut augmenter la force des machines donnant l'électricité.

« Répondant à l'avocat Coste, M. Edison déclare qu'il pense que la mort peut être causée dans tous les cas. La meilleure manière d'établir le contact est de faire tremper les mains du condamné dans une solution de potasse caustique. Si, dans ces conditions, on soumet le condamné à un courant de mille volts, on produit une mort instantanée et sans douleur, surtout avec les courants alternatifs. M. Edison analyse ensuite les effets de ces courants sur l'organisme et dit qu'il ne voit pas comment ils pourraient carboniser le corps entier.

« Dans sa réponse à M. Cochrane, M. Edison répète où et comment il a fait ses expériences sur ses ouvriers. A un assistant qui demandait combien de temps il faudrait pour consumer le corps, M. Edison répond que le corps ne serait pas consumé, mais que sa température ne s'élèverait que de trois ou quatre degrés, et que le corps resterait ensuite comme momifié.

« En résumé, M. Edison pense que la mort par l'électricité peut être produite instantanément et sans souffrances.

« M. Marcel Deprez dit qu'un de ses ouvriers a pu supporter le passage d'un courant continu de 500 volts pendant vingt secondes. L'effet était tel que cet ouvrier ne pouvait pousser aucun cri; quelques heures après, il ne ressentait plus rien. M. Deprez a lui-même supporté quelquefois des courants de plusieurs centaines de volts. Il rappelle qu'il a pu tuer des poissons dans l'eau avec des courants de plusieurs milliers de volts.

« Le rapport de M. Edison est renvoyé aux sections de physique et de médecine, auxquelles sera adjoint M. Marcel Deprez. »

— Sur une application de la transmission électrique de la force, faite à Bourganeuf; par M. Marcel Deprez.

« Dans une des dernières séances de l'Académie, j'ai annoncé, en quelques mots, le succès complet de la première application pratique qui ait été faite de la transmission de la force à grande distance au moyen des hautes tensions, conformément aux principes que j'ai mis en lumière et dont j'ai poursuivi la démonstration expérimentale depuis 1881. Je crois inutile de retracer ici les progrès successivement réalisés depuis cette époque et constatés par des commissions prises au sein de l'Académie; mais, avant d'arriver au sujet de cette communication, je crois devoir faire connaître la dernière des expériences qui ait eu lieu entre Paris et Creil et qui fut comme la clôture de celles qui

ont été discutées et analysées dans le rapport de notre savant confrère M. Maurice Lévy. Cette dernière expérience n'a jamais été publiée : elle est du 6 août 1886, tandis que le rapport dont je viens de parler date du 2 août. Elle avait pour but de voir quelle était la limite du travail utile que pouvait fournir la réceptrice de Paris en faisant marcher à outrance la génératrice située à Creil. On obtient ainsi à Paris 80 chevaux mesurés au frein, tandis que le dynamomètres de Creil accusait 165 chevaux, et ces chiffres allaient être dépassés quand un fil de la réceptrice, fatigué par un long service, se rompit tout à coup. Cette rupture provoqua des désordres qui mirent fin à l'expérience au moment où la force électromotrice développée à Creil venait de dépasser *neuf mille volts*. Plus tard il fut établi que la génératrice aurait pu développer sans accident *onze mille volts ;* mais, la ligne destinée à la transmission de la force n'existant plus, aucune expérience ne put être faite.

« L'expérience de Creil marquait un progrès considérable dans l'histoire de la transmission électrique de la force ; mais elle constituait une expérience industrielle et non une application pratique. Pour en arriver là, de nombreux problèmes de détail restaient à résoudre. Il fallait abaisser le prix des machines, il fallait rendre les manœuvres de mise en marche, d'arrêt, de régulation de vitesse si faciles qu'un ouvrier ordinaire pût les exécuter sans hésitation et sans danger. Il fallait se mettre à l'abri des dangers de la foudre et des extracourants, ces autres coups de foudre auxquels rien ne résiste. Il fallait enfin organiser un système de signaux permettant aux postes de la réceptrice et de la génératrice de communiquer, de manière que le premier pût donner au second des ordres rapides, précis, faciles à transmettre et à exécuter presque instantanément sans hésitation.

« Je puis dire que tous ces problèmes sont aujourd'hui résolus et que la preuve en est dans l'installation de Bourganeuf, qui fonctionne avec un succès complet depuis plusieurs mois.

« La ville de Bourganeuf possède depuis deux ans un système d'éclairage électrique pour lequel on a utilisé une chute d'eau située dans la ville même; malheureusement cette chute est fréquemment à sec pendant l'été, de sorte que, pour éviter d'avoir recours à une machine à vapeur, la municipalité fut amenée à tenter l'utilisation de forces hydrauliques beaucoup plus considérables et plus constantes, mais situées loin de la ville. Elle s'adressa dant ce but à la société pour la transmission de l'électricité, et c'est ainsi que fut décidée l'application qui fait l'objet de cette note.

« La chute d'eau qui produit la force initiale est située sur la Maulde, dans un endroit nommé « les Jarrauds », à 1 kilomètre environ de Saint-Martin-le-Château et à 14 kilomètres de Bourganeuf. La quantité d'eau qu'elle débite, même en été, étant très supérieure à celle dont on a besoin, on s'est contenté d'en dériver une partie au moyen de conduites en fonte qui amènent l'eau sous pression jusqu'au moteur, situé à 31 mètres plus bas. Ce moteur est une turbine à axe horizontal dont la puissance maxima est de 130 chevaux lorsqu'elle tourne à la vitesse de 150 tours par minute et qui transmet son mouvement à la machine génératrice située au premier étage du pavillon au moyen de deux courroies attaquant directement les poulies de cette dernière. La génératrice est à haute tension et à deux anneaux égaux, montés sur le même arbre et excités par deux inducteurs rectilignes parallèles à l'axe de rotation et dont les quatre pôles sont entièrement libres. Ce type, qui ne comporte pas de culasse, jouit de certains avantages dans l'examen desquels je n'ai pas à entrer ici ; je l'ai toujours appliqué avec succès, depuis l'époque où j'ai construit pour la première fois mes petits moteurs (1880), à des forces qui ont varié depuis quelques kilogrammètres jusqu'à 500 chevaux. On lui a reproché, en s'appuyant sur des considérations erronées, d'opposer au passage du flux magnétique une résistance plus grande que les types à culasse. J'ai démontré qu'il n'en est rien et je ferai connaître plus tard les résultats curieux de mes recherches à cet égard. Grâce à cette disposition, j'ai pu réaliser un moteur de 12 chevaux, pesant 300 kilogrammes, *sans dépasser ni la vitesse ni la densité de courant* admises dans la pratique journalière des machines similaires employées dans l'industrie.

« La résistance de chaque anneau de la génératrice est de 2 ohms, le diamètre du fil induit est de $2^{mm},2$ et sa section de $3^{mmq},80$; la section offerte au courant est donc de $7^{mmq},6$, ce qui permet le passage d'un courant de 35 ampères sans que l'élévation de température devienne excessive. Les deux anneaux sont réunis en tension et leur force électro-motrice collective atteint 5 volts, et même $5^{volts},5$ lorsque la vitesse est de un tour par minute. Les inducteurs sont excités à part au moyen d'une petite machine auxiliaire donnant 90 volts et 18 à 20 ampères. Le travail absorbé par les inducteurs est donc un peu supérieur à 2 chevaux.

« *Ligne.* — Elle est formée de deux fils (un pour l'aller, l'autre pour le retour du courant) posés sur des poteaux en sapin garnis d'isoloirs en porcelaine.

« Le fil, en bronze siliceux, est nu et son diamètre est de 5 millimètres.

« La résistance de la ligne est de 23 ohms et son isolation est pratiquement infinie, même après des pluies prolongées.

« *Réceptrice.* — Elle est identique à la génératrice et, comme elle, excitée à part au moyen de machines à basse tension, qui servent à la production de la lumière et qu'elle met en mouvement au moyen de deux courroies.

« Au moment du démarrage, le champ magnétique de la réceptrice est excité par des accumulateurs que l'on supprime dès que la vitesse de régime est établie.

« *Machines à lumière.*— Elles sont du type Gramme et construites par la maison Breguet pour donner chacune 110 volts et 250 ampères. Dans les essais préliminaires exécutés avant l'envoi des machines à Bourganeuf, mais dans des conditions identiques à celles du fonctionnement réel, les machines génératrice et réceptrice étant toutefois séparées par une résistance de 30 ohms au lieu de 23, on a obtenu de l'ensemble des machines à lumière 112 volts et 385 ampères, le travail électrique aux bornes de la génératrice étant mesuré par 3,750 volts et 22 ampères.

Dans une autre expérience, on a eu 376 ampères et 115 volts utilisables en lumière, tandis que le travail électrique disponible aux bornes de la génératrice était représenté par 3,550 volts et 20 ampères, la ligne étant de 25 ohms au lieu de 23. Les machines à lumière employées ayant un rendement individuel très peu supérieur à 0.80, tandis que mes machines à haute tension ont un rendement commercial (parfaitement établi par des expériences nombreuses et très exactes que je ferai connaître bientôt) de 0.90 ; les résultats obtenus peuvent encore être améliorés, et il est certain que l'on pourra obtenir quand on voudra un travail utile mesuré en lumière, de 60 chevaux, à Bourganeuf, en dépensant à la turbine de Saint-Martin 100 chevaux à peine. Actuellement, le travail nécessaire à l'éclairage de la ville de Bourganeuf n'est pas assez grand pour nécessiter l'emploi des deux machines à lumière, puisqu'il n'y a que 250 lampes, la différence de potentiel aux bornes de la canalisation étant de 130 volts ; néanmoins, le rendement en lumière diffère peu de 50 pour 100 de la force fournie à la génératrice.

« Il semble étonnant, au premier abord, que, le but final à atteindre étant l'éclairage, on n'ait pas proposé l'emploi de courants alternatifs et de transformateurs. La raison en est que :

« 1° Les machines à haute tension étaient prêtes et avaient fait leurs preuves ;

« 2° On pouvait ainsi utiliser n'importe quelles machines à lumière ;

« 3° La ville de Bourganeuf voulait utiliser le courant de basse tension aussi bien pour la force que pour la lumière et même mettre une usine en mouvement directement par la réceptrice et avant toute transformation ;

« 4° Les courants alternatifs, même de basse tension, sont bien plus dangereux que les courants continus auxquels les consommateurs étaient habitués.

« Enfin l'occasion se présentait de faire une démonstration pratique et sans réplique d'une application industrielle de la transmission de la force, quel que pût être l'emploi de cette force, et de prouver que tous les problèmes accessoires étaient bien résolus comme je le disais au commencement de cette note.

« *Résultats pratiques.* — La marche des machines, grâce à l'emploi du rhéostat liquide à circulation d'eau pure et grâce au système de signaux acoustiques, est d'une

régularité irréprochable, et leur conduite peut être confiée à de simples ouvriers installés à demeure, l'un à la turbine, l'autre à la réceptrice. La durée de la marche, qui dans les premiers temps était de 10 heures par jour (cinq heures dans la journée pour charger les accumulateurs, cinq heures le soir pour l'éclairage direct sans le secours de ceux-ci), a été réduite à six heures. Le préposé à la turbine est soumis au même genre de vie qu'un gardien de phare; il doit dans la mauvaise saison s'approvisionner de vivres pour une semaine au moins et se trouver isolé de toutes communications avec l'extérieur. Il est d'ailleurs dans un site absolument sauvage. Il n'a, en cas d'avarie, aucun secours à attendre que de lui-même. Depuis le mois de mai la génératrice n'a eu qu'une avarie et la réceptrice, située à Bourganeuf et marchant à une vitesse et à une tension moindre, en a eu trois, dues à l'inexpérience du conducteur et à certains vices de construction.

« Un des dangers les plus grands auxquels soient exposées les machines est la chute de la foudre, car ce pays est le théâtre d'orages fréquents et très violents. J'ai dû imaginer un système particulier de parafoudres *qui protègent aussi la machine contre les extracourants*.

« En résumé, l'installation de Bourganeuf marque un pas décisif dans l'utilisation des forces naturelles et, à ce titre, elle m'a paru digne de l'intérêt de l'Académie. »

— Sur une constitution gyrostatique adynamique pour l'éther. Note de sir William Thomson.

— Détermination du microbe producteur de la péripneumonie contagieuse du bœuf. Note de M. S. Arloing.

— M. Haton de la Goupillière présente à l'Académie, de la part de M. le colonel Bonkowski-Bey, chimiste de S. M. le Sultan, professeur à l'École militaire de Constantinople et délégué du gouvernement ottoman au Congrès international des mines et de la métallurgie, une note relative à un éboulement très considérable qui vient de se produire dans l'Asie Mineure.

Ces renseignements ont été recueillis sur place par M. F.-M. Corpi, inspecteur de la régie des contributions indirectes, envoyé sur le terrain par le gouvernement général du vilayet d'Erzeroum, Samih Pacha.

Kantzorik, petit village de deux cent quinze âmes, se trouvait à 1600 mètres d'altitude dans le caza de Tortoum, à 60 kilomètres d'Erzeroun et 10 kilomètres de Nikhah. Les habitants étaient effrayés par des bruits souterrains et avaient remarqué que les sources d'une grande montagne placée à l'ouverture Est de leur étroite vallée venaient de se tarir. Le 2 août 1889, vers midi, un bruit épouvantable se fit entendre; une partie de la montagne orientale s'effondra, et cent trente-six habitants furent ensevelis avec le village lui-même sous une grande masse de boue. Les survivants assurent avoir vu un torrent rouge de feu, circonstance dont il convient de laisser la responsabilité à leur récit.

M. Corpi, envoyé sur les lieux dès la nouvelle du désastre, y parvint le 9 août. Il définit cette partie du caza de Tortoum comme formée de terrains triasiques, jurassiques et crétacés, bouleversés par des roches trachytiques et surtout basaltiques. Il reconnut sur un parcours de 7 à 8 kilomètres, et sur une largeur variant de 100 à 300 mètres, suivant la configuration du relief, une masse de boue marneuse solidifiée, d'un bleu gris pour la plus grande partie et de teintes variables pour le reste. Il évalue la masse épanchée à environ 50 millions de mètres cubes. La surface en est ondulée et mamelonnée. Certaines de ces aspérités atteignent 10 mètres de hauteur.

Au prix de beaucoup d'efforts et de difficultés, l'auteur de la relation parvint au sommet du contrefort septentrional, d'où il put embrasser le spectacle d'une montagne en pleine démolition. La masse orientale offrait, sur plus de 400 mètres de longueur, un énorme vide, et présentait une gigantesque tranchée, dont un repli de terrain empêchait de voir le fond et qui a dû servir d'origine à l'épanchement de boue, lequel exhalait, suivant les narrations locales, une forte odeur. D'énormes blocs ont été

charriés par cette masse fluide, à la surface de laquelle il est facile de les distinguer d'après leur teinte jaune.

M. Corpi consigne dans son récit qu'un bruit, comparable à celui qui résulte du passage d'un train sur un pont métallique, continuait à se produire à de courts intervalles au moment de sa présence, et que de grands éboulements soulevaient de temps en temps des nuages de poussière. Il a également reconnu des fissures sensibles et des dépressions de terrain jusqu'à Nikhah, à 10 kilomètres de Kantzorik. Ces principaux extraits du récit de M. Corpi sont de nature à donner une idée de l'importance d'une telle commotion. (Renvoi à la section de Minéralogie.)

— M. E. Fourrey adresse, d'Auxerre, un mémoire sur quelques points de la théorie des nombres. (Renvoi à l'examen de M. C. Jordan.)

— M. J. Queroult adresse une note sur les aérostats.

— M. Michel Dufour adresse, par l'entremise du ministère de l'instruction publique, une note sur un moyen pratique de reconnaître, dans un vin ou dans une liqueur quelconque, la présence de l'alcool de grain. (Renvoi à la commission des alcools.)

— Observations de la comète Brooks (6 juillet) et de son compagnon, faites à l'observatoire d'Alger, au télescope de $0^{m},50$.

— Sur les occultations des satellites de Jupiter, par M. Ch. André, présentée par M. Mascart.

— Sur les calculs de Maxwell, relatifs au mouvement d'un anneau rigide autour de Saturne. Note de M. O. Callandreau, présentée par M. Tisserand.

— Sur la chaleur de vaporisation de l'acide carbonique au voisinage du point critique. Note de M. E. Mathias, présentée par M. Berthelot.

— De l'emploi du nouveau phonographe d'Edison comme acoumètre universel. Note de M. Lichtwitz, présentée par M. Janssen.

« L'examen fonctionnel de l'ouïe est d'une grande importance pour le diagnostic et le pronostic des maladies de l'oreille.

« Les sources sonores employées jusqu'à nos jours pour mesurer l'acuité auditive ne remplissent pas les conditions d'un bon acoumètre. La montre, l'acoumètre de Politzer, les oudiomètres, les diapasons, verges vibrantes, sifflet de Galton, etc., n'émettent que quelques sons dont la perception n'est pas en rapport avec celle de la parole.

« La voix humaine qui nous donnerait la meilleure idée de l'acuité auditive est une source sonore qui n'est pas constante chez le même médecin, et encore moins chez les différents médecins. Son emploi exige aussi des appartements très vastes.

« Le nouveau phonographe d'Edison remplit toutes les conditions d'un bon acoumètre. »

— Les objectifs catadioptriques appliqués à la photographie céleste, par M. Ch.-V. Zenger.

— Quelques données thermiques supplémentaires. Note de M. J. Ossipoff, présentée par M. Berthelot.

— Formation thermique des sels des phénylènes diamines. Note de M. Léo Vignon, présentée par M. Berthelot.

« Les résultats relatifs à la paraphénylène diamine ont été communiqués à l'Académie le 11 juin 1888. Pour compléter l'étude commencée sur la formation thermique des sels des phénylènes diamines, j'ai l'honneur de publier aujourd'hui les données thermochimiques qui m'ont été fournies par les phénylènes diamines méta et ortho.

« On peut rapprocher, avec intérêt, nos résultats de ceux qui ont été obtenus par MM. Berthelot et Werner, dans la mesure des chaleurs de neutralisation des trois acides oxybenzoïques et des trois phénols diatomiques dérivant de la benzine. Ces savants avaient déjà fait ressortir ce fait que, dans les dérivés bisubstitués de la benzine étudiés par eux, les dérivés ortho se distinguent nettement de leurs isomères méta et para par

de moindres dégagements de chaleur. Nos recherches montrent que cette loi est également applicable aux trois diamines isomériques que nous avons étudiées. »

— Sur la fermentation alcoolique des miels et la préparation de l'hydromel. Note de M. G. Gastine, présentée par M. A. Chauveau.

— Action physiologique du venin de la salamandre terrestre. Note de MM. Phisalix et Langlois, présentée par M. A. Chauveau.

« Zaleski a isolé, du venin de la salamandre terrestre, un alcaloïde dont il identifie les effets à ceux du venin lui-même.

« Après avoir vérifié l'analogie d'action physiologique de ces deux substances, nous avons employé pour nos recherches le chlorhydrate de salamandrine en solution fraîche et, dans une série d'expériences, nous avons cherché à préciser le mécanisme intime de l'intoxication. Dans une note précédente, l'un de nous s'est occupé déjà de quelques points spéciaux de la physiologie de ce produit. Aujourd'hui, nous parlerons de son action sur les mammifères, sur le chien en particulier. »

— Cyclone de Jougne, le 13 juillet 1889. Note de M. Ch. Dufour, présentée par M. Faye.

NOTE SUR LE ROUGE TURC

Par G. Saget.

Le rouge turc étant un alizarate double d'aluminium et de calcium, il était intéressant de savoir si l'on ne pouvait pas remplacer ce dernier métal par un autre de même atomicité, et quelle serait la nuance de ces nouveaux sels doubles.

Un tissu fut préparé pour être teint en alizarine en évitant soigneusement l'emploi d'un sel calcaire.

L'alizarine employée était l'alizarine pour violet, et les métaux furent introduits dans le bain de teinture sous forme de carbonate.

La quantité de carbonate employée variait suivant le poids atomique du métal, et équivalait à une proportion de carbonate de calcium égale à 5 pour 100 du poids de l'alizarine.

Les carbonates qui avaient été préparés à l'état de pureté parfaite, étaient ceux de : Baryum. — Strontium. — Magnésium. — Manganèse. — Zinc. — Nickel. — Cuivre et plomb.

Un échantillon de rouge turc ordinaire au calcium a été teint comparativement pour servir de témoin.

Après teinture les échantillons furent finis ensemble suivant le mode de finissage du rouge turc.

Comparée au rouge que donne le calcium, et que nous appellerons *rouge-rouge*, la nuance obtenue avec le carbonate de :

Baryum. . . . . . . est	rouge bleuâtre tirant sur le cramoisi.
Strontium.	rouge légèrement bleuâtre.
Magnésium.	rouge brun bleuâtre.
Manganèse.	rouge brun jaunâtre.
Zinc.	grenat brun clair.
Nickel.	grenat violacé clair.
Cuivre.	lie de vin.
Plomb.	grenat rouge clair.

C'est le rouge au strontium qui se rapproche le plus du rouge ordinaire.

Tous ces alizarates doubles ont la solidité du rouge turc.

LAIT FERMENTÉ

Par M. Ad. Tscheppe.

(*The Pharmaceutical Journal*, 27 juillet 1889.)

I. — KOUMYS.

Le koumys est généralement désigné comme une boisson composée de lait fermenté. Ce terme ne se rapportant d'ordinaire qu'à la fermentation alcoolique, la définition n'est pas correcte, attendu que la fermentation lactique, tout autant que la fermentation alcoolique, prend part à la formation du produit final, en agissant à la fois sur les substances protoïdes et le sucre. Ce n'est même pas le sucre contenu dans le lait qui est attaqué par le ferment provoquant la fermentation alcoolique, car la matière de cette fermentation est fournie par du sucre étranger au lait et qui y est ajouté intentionnellement. On pourrait donc plus proprement définir le koumys en disant qu'il s'obtient par la fermentation alcoolique du sucre *dans* du lait, et non pas du sucre *de* lait.

Les différentes phases du processus qui a lieu dans la formation du koumys et les changements que subissent les éléments constitutifs du lait se résument dans ce qui suit :

Le lait qu'il s'agit de faire fermenter est additionné d'une certaine quantité de sucre et de levure de bière, et le mélange est abandonné à lui-même. Au bout d'un certain temps, qui varie avec la température, il se produit une fermentation alcoolique et une fermentation lactique, dont la première se manifeste par un dégagement de gaz dû au dédoublement de la molécule du sucre en alcool et anhydride carbonique, et la seconde par l'apparition de l'acide lactique et la précipitation de la caséine.

Tandis que l'albumine peut être considérablement acidulée sans perdre sa solubilité, la caséine, étant un protéide alcalin, n'est soluble que dans des solutions légèrement alcalines et est extrêmement sensible, sous ce rapport, à l'influence des acides. Lorsque la fermentation lactique est avancée à tel point que la solution cesse d'être neutre, la caséine du lait se précipite en forme d'une gelée cohérente qui, par le repos, devient plus compacte, par suite de la contraction et de l'expulsion du sérum, et se prend finalement en grumeaux fibreux qui ne peuvent plus être désagrégés. Mais si ce précipité gélatineux est agité au commencement de sa formation, il se résout en une crème impalpable qui peut, pendant un espace de temps assez long, être tenue en suspension dans le liquide en observant certaines conditions de température.

Lorsque la formation de l'acide carbonique a été assez considérable avant que la fermentation lactique ait commencé à produire son effet, ou lorsque sa formation a été favorisée en agitant les bouteilles contenant le liquide, la totalité de corps gras est englobée dans le précipité de caséine sans affecter sa divisibilité. On peut donc en tirer la conclusion que l'acide carbonique, grâce à l'expansion et à la mobilité de ses particules, réduit la caséine à l'état aussi finement divisé que possible.

Lorsque la précipitation et la division de la caséine ont été effectuées, — et il reste encore une quantité assez grande d'anhydride carbonique pour produire une effervescence vive du liquide, — le koumys est considéré comme mûr. L'espace de temps pendant lequel s'accomplissent les deux fermentations dépend de la quantité de sucre ajouté et de la température à laquelle a lieu la fermentation. Ce sont là deux conditions très essentielles à la préparation d'un bon produit.

Addition de sucre. — Le sucre de lait n'est pas aisément attaquable par la levure de bière. Contrairement à ce qu'affirment les manuels, à savoir que la fermentation vineuse se produit après que le lait a tourné, et que, par là, le sucre de lait se transforme en glucose, j'ai trouvé que le lait entrait plus facilement en fermentation par l'addition

d'alcali, qui prévient le caillement du lait. Il en est de même pour le sucre de canne. Comme il importe beaucoup que la fermentation alcoolique soit achevée avant que la fermentation lactique commence à agir sur la caséine, l'addition d'un sucre fermentescible, sucre de raisin ou miel, est tout indiquée. La quantité de sucre à ajouter doit être telle que le liquide ne soit pas trop chargé d'acide carbonique.

Celle prescrite par la *Nouvelle pharmacopée* (américaine) pour deux pints (1 lit. 135) de lait est amplement suffisante pour deux gallons (9 lit. 08) et ne peut être employée que dans le cas où le koumys est placé dans des bouteilles de sûreté.

Température. — La température prescrite dans la formule peut occasionner des troubles très sérieux dans la fabrication du koumys. Le lait est un liquide singulièrement complexe. Il n'offre pas une émulsion, comme il est dit souvent dans les livres, mais il contient les corps gras inclus dans des cellules séparées qui montent à la surface en forme d'une couche de crème, si le lait est abandonné au repos ou soumis à l'action de la force centrifuge. L'ébullition ne fait pas éclater ces cellules et ne sépare pas les corps gras. Mais si le lait est exposé pendant des heures à une température supérieure au point de fusion du beurre (18°,3 centigrades), ou qu'il soit soumis à une commotion violente, la graisse se sépare presque intégralement. Au contraire, si la caséine est précipitée d'un lait frais par un acide à n'importe quelle température, elle englobe toute la graisse. Mais si on laisse tourner le lait, la graisse se sépare facilement de la caséine par l'exposition à une température supérieure au point de fusion du beurre. En même temps, la caséine finement divisée se prend en grumeaux plus compactes, et le koumys est abîmé.

Quoique le lait, tant qu'il reste doux, puisse être conservé à 32° sans qu'il s'altère, cette température est funeste au produit lorsque le lait commence à s'aigrir. La caséine se prend en grumeaux et la graisse monte dans le col de la bouteille en forme d'une masse jaune. Cette température n'est pas nécessaire à la fabrication du koumys. La fermentation vineuse se produit à des températures beaucoup plus basses; les températures plus élevées ne font que favoriser la fermentation lactique qui rend le koumys trop aigre pour être bu en grande quantité.

Le sucre n'est pas consommé en totalité par les deux sortes de fermentation. Lorsqu'on laisse tourner le lait, ce n'est qu'un huitième à un dixième de son sucre qui est changé en acide lactique; la fermentation alcoolique s'arrête également longtemps avant que la totalité de sucre soit transformée. Mais la fermentation lactique continue d'agir lentement sur le sucre qui reste, et le koumys devient de plus en plus aigre par la conservation. Des échantillons bien vieux de koumys réagissent encore sur la liqueur de Fehling.

Au lieu de préparer le koumys avec du lait doux et d'attendre qu'il soit devenu aigre, on peut précipiter immédiatement la caséine en ajoutant à du lait frais le tiers de son volume de koumys achevé. La levure n'est pas nécessaire, mais il faut ajouter du sucre pour avoir de l'acide carbonique en quantité suffisante pour produire l'effervescence du liquide.

Le koumys peut aussi être préparé avec du lait aigri, débarrassé de sa croûte de crème, en y ajoutant du sucre pour provoquer la fermentation alcoolique. Cette préparation est presque dépourvue de crème, mais on peut en introduire une certaine portion en y ajoutant du lait frais.

La quantité et l'activité du ferment jouent dans la fabrication du koumys un rôle tout aussi important que la température. Par une grande quantité de levure et une température se rapprochant plus de 32° que de 15°, la fermentation est très violente et l'opération s'achève en autant d'heures qu'il faudrait de jours par une température plus basse. Mais il est plus sûr d'opérer à une température peu élevée, qui fournit un produit beaucoup plus fin. En outre, par une fermentation ultérieure très lente, le koumys devient mûr et acquiert une saveur butyracée qui est généralement considérée comme caractérisant un bon koumys.

Les préparations commerciales de koumys ne sont jamais faites avec du lait entier. Le koumys préparé avec du lait non dilué est trop riche et exige trop de soins pour être manié par le fabricant en gros. Mais le pharmacien qui fournit directement son produit au consommateur peut aisément prendre les précautions nécessaires contre les influences préjudiciables et donner à ses clients le bénéfice d'une préparation non diluée.

En analysant nombre d'échantillons de koumys du commerce, j'ai trouvé que quelques-uns étaient préparés avec du lait écrémé, d'autres avec du lait coupé, d'autres encore cumulaient ces deux défauts. Le koumys du docteur Brush, qui se vend à New-York par centaines de mille de bouteilles, a donné à l'analyse les deux tiers seulement de caséine et de graisse qui existent dans le lait, ce qui indiquait une dilution correspondante du lait employé.

II. — KÉPHIR.

Le képhir est une boisson de lait fermenté semblable, à l'état fini, au koumys. Il en diffère seulement en ce qu'il est préparé à l'aide d'un autre ferment. Le ferment du képhir fut primitivement apporté du Caucase; mais actuellement on peut s'en procurer partout. Il est en grains de différentes formes et dimensions, ressemblant beaucoup à des fragments de chou-fleur et constitués par un champignon composé résultant de la cohabitation d'un champignon charnu avec une certaine espèce de *saccharomyces*, laquelle provoque la fermentation alcoolique des matières sucrées du lait. Ce ferment particulier se distingue de la levure de bière par sa puissance de déterminer la fermentation sans addition au lait de sucre fermentescible. La fermentation est déjà assez avancée avant que la fermentation lactique commence à produire ses effets. Il est donc possible d'obtenir, à l'aide de ce ferment, un koumys effervescent beaucoup moins acide que celui obtenu au moyen du *saccharomyces cerevisiæ*, et on peut en tirer la conclusion que le ferment du képhir est mieux approprié à la fermentation du lait que la levure de bière. La fermentation ultérieure du képhir amène le même degré d'acidité que dans le koumys obtenu à l'aide de la levure ordinaire. Cette particularité a conduit les pharmaciens à distinguer dans l'usage les produits provenant de différentes phases de la fermentation; le képhir jeune, qui garde encore une saveur douce, agit comme purgatif léger, tandis que le képhir plus acide ou plus fort agit comme constipant et est moins facilement supporté par les estomacs délicats.

Le képhir est préparé en ajoutant des grains de ferment actif à du lait exposé à la température de 21 à 26° centigrades, jusqu'à ce que les grains montent à la surface du liquide, étant élevés par des bulles d'acide carbonique qui s'y attachent. Les grains peuvent alors être enlevés, et le lait, qui contient déjà suffisamment de cellules de levures pour assurer la continuation de la fermentation, est abandonné à lui-même dans des bouteilles bien bouchées.

Comme la levure se multiplie, on peut ajouter au liquide une nouvelle portion de lait frais avant de le mettre en bouteilles.

Les instructions qui accompagnent les grains de képhir portent que les grains doivent être abandonnés dans le lait jusqu'à ce que la caséine se soit séparée du sérum, et que le liquide filtré peut faire fermenter quatre fois environ son volume de lait frais. (Plusieurs grandes maisons, qui vendent des grains de képhir, les font accompagner d'instructions si mal rédigées qu'en les suivant on voit complètement paralysée l'activité des grains.)

Le képhir étant une fois obtenu au moyen des grains, sa production subséquente peut être simplifiée de la même manière que dans le cas de koumys; on ajoute du képhir achevé à plusieurs fois son volume de lait frais, et cette opération peut être continuée bien longtemps sans qu'on ait besoin d'avoir recours aux grains primitifs.

Les instructions recommandent d'employer du lait préalablement bouilli. On suppose que l'ébullition offre cet avantage que la fermentation lactique se trouve ainsi retardée, et, dans le même but, il est prescrit de laver les grains de képhir avec une solution à

2 pour 100 de carbonate de soude pour éliminer le restant d'acide lactique retenu par les grains.

Les grains de képhir du commerce peuvent quelquefois paraître tout à fait inactifs à l'acheteur qui n'est pas initié à l'art de les développer convenablement. Le fait est qu'il faut savoir comment s'y prendre pour provoquer leur activité, et, à cet effet, on fait accompagner les grains d'instructions qui ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants. Le secret de la réussite me semble consister à garder les grains dans du lait frais de 21 à 26° et à changer le lait deux fois par jour ou aussi souvent que le lait menace de tourner. Il passe quelquefois une semaine entière avant que leur action devienne manifeste par la production de gaz.

Les grains de képhir sont sujets à dégénérer, et les grains ainsi devenus inertes doivent être rejetés. Ceux qui conservent leur vitalité peuvent être reconnus par leur dureté au toucher, tandis que les grains dégénérés s'émiettent entre les doigts comme du fromage mou.

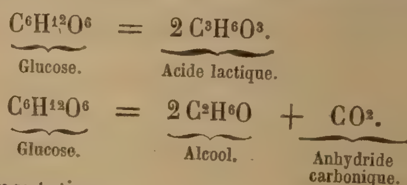
L'utilité du koumys comme agent diététique dépend de la division de sa caséine. En effet, lorsqu'on soumet à la digestion artificielle un koumys bien préparé, le précipité de caséine finement divisé se dissout d'un coup, tandis que la caséine floconneuse, qui s'obtient autrement, résiste très longtemps à l'action peptique.

III. — MAZOUNE.

Le mazoune est une préparation de lait également qualifié, dans les manuels, de lait fermenté, quoique rien ne prouve qu'il ait subi une fermentation alcoolique. Il ne contient pas de gaz et est un liquide visqueux composé d'une masse granuleuse de caséine suspendue dans du sérum qui correspond à celui obtenu avec du lait aigri. Quoique son aspect fasse supposer une grande richesse en matières nutritives, l'analyse donne des quantités de caséine correspondant à celles contenues dans du lait entier et deux tiers seulement de sa crème :

	1 fl. once. (28 cent. cubes[1]) de lait de vache contient en moyenne	Koumys préparé avec du lait entier.	Koumys du docteur Brush.	Mazoune.
Sucre	22	»	»	20
Caséine	14	14	10	14
Graisse	15	15	9	7
Acide lactique	»	1.5	3	1

Les réactions qui donnent lieu à la formation de ces produits sont les suivantes :



$$\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{2\,C^3H^6O^3}_{\text{Acide lactique.}}$$

$$\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{2\,C^2H^6O}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}}$$

La glucose fournit par la fermentation :

Alcool	48.5	pour 100.
Anhydride carbonique	46.5	—
Glycérine	3.6	—
Autres produits	1.4	—
	100.0	—

Empoisonnement fatal par le monoxyde de carbone.

Par le professeur W. MASON.

(*Chemical News*, 31 mai 1889.)

Le 6 janvier 1887, à Troy (New-York), par suite d'une rupture en pleine rue, une quantité de gaz d'éclairage (dont l'analyse est donnée plus loin) se répandit au travers de la croûte glacée de terre et se fit un chemin dans les maisons voisines.

Trois morts et beaucoup de malades plus ou moins atteints : tel fut le résultat.

On doit remarquer les points suivants d'après le témoignage des médecins chargés de l'autopsie :

Les visages des morts conservaient une expression placide. Une des victimes, une vieille femme, fut trouvée assise dans un fauteuil et tenant ses fausses dents dans ses mains. Une seconde victime, encore une femme, était étendue sur le plancher. La troisième, un homme, se tenait droit sur une causeuse, la tête inclinée sur son épaule.

Le feu brûlait dans le poêle et les lampes étaient encore allumées sur la table.

Lorsqu'on trouva les victimes, la mort n'était pas très récente, car la « rigor mortis » était en son entier développemeut.

On fit une autopsie minutieuse ; mais comme résultat on ne trouva rien d'anormal, si ce n'est une couleur rouge cerise brillante des tissus et la rougeur éclatante du sang avec absence de coagulum.

A l'ouverture de la cavité thoracique, le médecin penché sur l'organe perçut un ou deux sifflements prolongés et s'efforça de saisir la plus légère odeur. Presque immédiatement, il fut saisi d'un étourdissement et d'une grande oppression de l'épigastre au point d'être obligé de suspendre son examen pendant une demi-heure. Les effets n'en ont été finalement dissipés qu'après un laps de temps d'environ douze heures.

L'oppression douloureuse de la poitrine, l'étourdissement, le vertige et les douleurs de tête subséquentes éprouvées par le médecin rappellent forcément à l'esprit les symptômes décrits par Humphry Davy, après avoir si témérairement expérimenté sur lui-même le monoxyde de carbone.

Un procès est la suite naturelle de ces cas d'empoisonnement. Je fus appelé pour faire connaître les constituants chimiques trouvés dans le gaz dit « gaz de charbon », et voici les résultats :

J'ai expérimenté une fois de plus sur un animal vivant le mélange du monoxyde de carbone avec l'air, et j'ai obtenu la confirmation des études faites avant les miennes, c'est-à-dire la mort se produit ordinairement très doucement, parfois cependant avec des mouvements convulsifs. Les poulets et les rats ont été les deux formes de la vie dont je me suis occupé.

Le sang traité par le monoxyde de carbone m'a paru prendre une couleur rouge brillante presque carmin ne subissant aucun changement par une exposition d'un grand nombre de jours à l'air.

Finalement, en février 1888, un flacon de sang extrait du cœur d'une des victimes au moment de l'autopsie me fut remis pour mon examen. Le flacon était fermé bien hermétiquement par un bouchon de liège. Malgré plus d'une année écoulée et une forte odeur de décomposition, la couleur existait encore du rouge vif brillant notée à l'époque de la prise d'échantillon. Sous le microscope, on distinguait peu de corpuscules demeurés visibles, leur structure ayant été détruite à peu près complètement.

L'examen par le microscope révéla les deux bandes d'absorption voisines de la ligne caractéristique de la présence du monoxyde de carbone en combinaison. Ces bandes, malgré leur grande ressemblance avec celles indicatives de l'oxyhémoglobine, peuvent être encore aisément distinguées seulement par leur situation, particulièrement si l'on a sous la main un échantillon de sang artificiellement traité par le monoxyde de carbone pour servir de comparaison.

L'intervalle entre les bandes est, en outre, moins clairement lumineux que dans le cas du sang oxygéné.

Comme épreuve confirmative, le sang examiné a été traité par le sulfure de potassium solide, et les bandes d'absorption se conservèrent naturellement sans modification; les bandes d'oxyhémoglobine, comme on le sait bien, se réduisent par le même traitement à une bande seule, unique, moyenne entre les positions des précédentes.

Ce qui est d'un intérêt spécial dans le cas actuel, c'est la prompte découverte du monoxyde de carbone dans le sang après un si long espace de temps.

En ce moment même, près de deux années après la date de l'accident, le sang retient encore les caractéristiques notées au premier examen.

L'analyse du gaz de charbon en volume a donné :

CO	37.5	pour 100.
CO^2	5.0	—
CH^4	0.9	—
H	48.0	—
Ar	7.1	—
O	0.5	—
	100.0	

Un gaz de cette nature, livré à la consommation, est pratiquement inodore.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Rapport général sur les travaux du conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine depuis 1884 jusqu'à 1886 inclusivement, par M. Ch. Patin, chef de bureau à la préfecture de police, membre et secrétaire du conseil. Un volume in-4 de 1124 pages, publié par ordre du préfet de police.

Cet ouvrage ne se vend pas et c'est fâcheux, car il est très intéressant et plein de renseignements importants pour les industriels. C'est M. Patin qui a remplacé dans la rédaction de ces documents M. Bezançon depuis 1878. 2 gros volumes pareils à celui que nous annonçons aujourd'hui ont déjà été publiés par lui et continuent dignement l'œuvre de son prédécesseur, qui avait obtenu un prix Montyon pour son dernier ouvrage.

Encyclopédie d'hygiène et de médecine publique par une réunion de savants, sous la direction du docteur Jules Rochard.

Dans notre livraison d'août, nous avons publié les détails de cette importante publication; nous ne pouvons qu'y renvoyer, mais l'éditeur, n'imitant pas en cela beaucoup de ses confrères, venant de nous envoyer la suite des 3e et 4e fascicules, nous renouvelons l'annonce. La 3e livraison contient la suite de la climatologie par MM. A. Leroy de Méricourt et Eugène Rochard, et la 4e un grand article de pathogénie de M. Jules Rochard et le commencement d'un article de M. Léon Colin : épidémiologie. Cet ouvrage s'annonce comme destiné à un grand succès justifié et mérité. Prix de chaque fascicule, 3 fr. 50. Librairie Lecrosnier et Babe, éditeurs, place de l'École de médecine.

Librairie J.-B. BAILLIÈRE et Fils, 19, rue Hautefeuille, Paris.

Manipulations de zoologie. Guide pour les travaux pratiques de dissection, par le docteur Paul Girod, professeur lauréat de l'Institut. *Animaux invertébrés.* 1 vol. in-8 de 140 pages avec 25 planches en noir et en couleurs.

Monnaie, médailles et bijoux. Essai et contrôle des ouvrages d'or et d'argent, par A. Riche, directeur des essais à la Monnaie. 1 volume in-16 de 396 pages avec nombreuses figures. Prix, 4 francs.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Cie, 2, rue Christine.

AVIS A NOS ABONNÉS

A notre grand regret, nous nous sentons obligé d'abandonner, cette année, la publication du MONITEUR SCIENTIFIQUE. Menacé sérieusement dans notre santé, c'est avec beaucoup de peine que nous pouvons terminer nos derniers numéros.

Nous prions donc nos Abonnés de ne pas renouveler leur abonnement pour 1890, le numéro de décembre devant être le dernier que nous publierons.

Commencé le 1er janvier 1840 sous le titre de REVUE SCIENTIFIQUE, notre journal prit ensuite le nom de MONITEUR SCIENTIFIQUE; il aura donc accompli exactement ses cinquante années d'existence, en même temps que nous finirons notre quatre-vingtième année.

Il nous est impossible de faire plus.

Dr QUESNEVILLE.

1er novembre 1889.

EMPLOI NOUVEAU DES SULFURES ALCALINS DANS LA PURIFICATION DES ACIDES CHLORHYDRIQUE ET SULFURIQUE ARSENICAUX

DESTINÉS A LA PRÉPARATION DE QUELQUES PRODUITS CHIMIQUES MÉDICAMENTEUX ET ALIMENTAIRES

Par M. Louis Ducher, lauréat de la Faculté de médecine et de pharmacie de Lyon, pharmacien.

CHAPITRE PREMIER.

PRÉLIMINAIRES.

Le procédé de purification que nous nous proposons de développer dans les deux chapitres suivants, repose sur la précipitation de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, produit au sein même des acides sulfurique et chlorhydrique. On utilise ainsi l'état naissant si favorable aux doubles réactions. D'un autre côté, le procédé est des plus pratiques ; il se résume en ceci : contact et décantation.

Pour arriver à ce résultat, il suffit d'introduire dans l'acide à purifier un sulfure décomposable par lui à la température ordinaire : les sulfures alcalins et alcalino-terreux présentent cette propriété. Il se fait un sulfate ou un chlorure, suivant l'acide, et de l'hydrogène sulfuré se dégage. Ce dernier transforme le sel arsenical en trisulfure qui se précipite.

Jusqu'à présent, on a recours au sulfure de baryum. Il forme, en effet, avec l'acide sulfurique, un composé insoluble ; mais cet avantage disparaît dans le traitement de l'acide chlorhydrique. Le chlorure de baryum, sel soluble, n'est pas sans danger. Une impureté nuisible en remplace une autre, et si la décantation est suffisante avec le premier acide, la distillation, perte de temps et de matière, s'impose avec le second. Le sulfure de baryum se conserve fort mal. Le nombre restreint de ses applications industrielles nécessite, pour cette purification, une préparation toute spéciale.

Cependant, le sulfure de calcium était tout indiqué. Il constitue la majeure partie de la charrée ou marc de soude, produit résiduaire d'une fabrication importante encore, la soude par le procédé Leblanc. Il était également naturel de songer au monosulfure de sodium. Ce sont précisément les résultats de l'emploi de ces deux agents purificateurs que nous allons consigner dans ce travail.

Disons que nous avons expérimenté les polysulfures de potassium et de sodium. Après plusieurs essais, nous les avons abandonnés. Les hyposulfites qu'ils renferment semblaient de prime abord devoir guider le choix. Ils donnent de l'acide sulfureux. Ce réducteur puissant, fait passer du maximum au minimum le sel arsenical ; il hâte ainsi et complète sa précipitation. Mais ils offrent, outre leur prix plus élevé, deux inconvénients; ils fournissent beaucoup de magistère de soufre, ce qui nuit à la décantation; Leur composition si variable rend le pourcentage indécis.

Notre tâche a donc consisté à appliquer parallèlement, et dans des conditions bien déterminées, l'un et l'autre sulfure, monosulfure de sodium et charrée de soude. Puis, pour tirer des conclusions, il nous a suffi de rechercher si l'acide traité contenait encore de l'arsenic que nous avions constaté et même dosé auparavant.

Toutes ces recherches et tous ces dosages ont été faits avec l'appareil de Marsh. Nous allons, à ce sujet, entrer dans quelques détails. Nous nous occuperons successivement du zinc et de l'acide sulfurique pur qui nous ont servi de point de départ. Nous décrirons l'appareil de Marsh que nous avons adopté. Enfin nous mentionnerons les essais que nous avons faits sur la sensibilité de cette méthode comme recherche. Nous ne croyons pas nous éloigner de la question puisque, en somme, c'est ce procédé de contrôle qui a servi de base à nos affirmations.

Ajoutons immédiatement et pour ne plus y revenir, que nous nous sommes mis à l'abri de l'arsenic accidentel. Nos récipients, autant que possible neufs, étaient en tout cas d'une propreté irréprochable. L'eau distillée et l'acide azotique que nous avons employés étaient sans trace de ce métalloïde. Nous les avons essayés à l'appareil de Marsh.

Nous avons purifié le zinc en utilisant, à nos débuts, l'azotate de potassium. Mais l'opération, longue et délicate, exige beaucoup de temps. Le produit que l'on obtient est trop pur. L'attaque par l'acide sulfurique se fait à peine. Il est dès lors nécessaire, pour activer le dégagement, de mettre en contact du zinc, du cuivre ou mieux du platine, l'un sous forme de solution de sulfate, l'autre sous forme de solution de chlorure. Le but est ainsi dépassé. Ce qui importe, en effet, dans la circonstance, c'est la disparition de l'antimoine et de l'arsenic. Les métaux étrangers, impuretés habituelles du zinc commercial, constituent avec lui la pile indispensable à la production de l'hydrogène, pile que le cuivre et le platine rétablissent.

Ces considérations nous ont conduit, dans la suite, à éviter une purification aussi avancée. Nous avons simplement volatilisé l'antimoine et l'arsenic au moyen d'un chlorure. Le résultat est certain. Le zinc ordinaire ne renferme qu'une faible quantité de ces deux corps et même l'antimoine ne s'y rencontre que très rarement. Nous avons suivi les indications de Selmi de Bologne; nous nous sommes servi du chlorure d'ammonium entier.

Voici comment nous avons opéré :

Au fond d'un creuset de terre réfractaire, nous plaçons quelques morceaux de chlorure d'ammonium. Nous introduisons ensuite, jusqu'à deux ou trois centimètres de l'ouverture, de la grenaille de zinc. Nous la tassons un peu, et nous achevons de remplir avec une couche du même sel. Nous fermons le creuset et nous chauffons dans un fourneau à réverbères.

Les fumées blanches apparaissent bientôt : leur abondance est pour nous l'indice du commencement de la fusion du métal. A cet instant nous découvrons le creuset, puis, au moyen d'une tige de fer, nous mélangeons d'une façon intime le chlorure d'ammonium et le zinc. A mesure que la fusion s'avance le vide se fait dans le creuset. Nous y projetons, tout en continuant de remuer, tantôt de la grenaille, tantôt du chlorhydrate d'ammoniaque. Quand le creuset est presque plein nous nous arrêtons et laissons quelques minutes en fusion tranquille. Les crasses et le sel ammoniac, disséminés dans la masse, gagnent rapidement la couche liquide surnageant le métal fondu. Nous la décantons et le zinc, grenaillé aussi fin que possible, lavé à plusieurs reprises à l'eau ordinaire, égoutté dans un entonnoir, est porté à l'étuve maintenue à 100°. Au bout

d'une heure le zinc est complètement sec ; nous l'enfermons alors dans un flacon bien bouché.

Si l'on suit le manuel opératoire que nous venons d'indiquer, ce procédé, rapide et sans danger, doit rendre des services incontestés. Une seule fusion est nécessaire. Pour notre part, nous n'avons jamais eu besoin, dans ces conditions, de soumettre le zinc à un second traitement. La perte du métal est insignifiante et la quantité nécessaire de l'agent purificateur est de 8 à 10 pour 100.

Le chlorure d'ammonium dissout la couche d'oxyde, couche mauvaise conductrice de la chaleur qui recouvre la grenaille ancienne. La fusion du zinc est accélérée. De plus, le sel ammoniac en excès surnage le zinc fondu : il empêche le contact avec l'air et l'oxydation, si facile à cette température, est évitée.

L'acide sulfurique a été purifié en suivant un procédé classique. Nous l'avons étendu. Nous l'avons porté et maintenu à 70°. Nous l'avons fait traverser durant vingt-quatre heures par un courant lent d'hydrogène sulfuré. Après un repos de deux jours, nous l'avons décanté et évaporé jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches. Refroidi, nous y avons projeté des cristaux de permanganate de potasse, de façon qu'il soit franchement violet. Nous l'avons introduit dans un appareil distillatoire et distillé avec toutes les précautions recommandées.

Notre appareil de Marsh se compose d'un poudrier de 210 grammes environ, bouché par un bouchon de liège percé de deux trous. L'un de ces trous est traversé par un tube de verre de trente centimètres de hauteur, destiné à l'introduction de l'acide et, terminé en pointe, il descend presque jusqu'au fond du flacon. L'autre laisse passer un tube à dégagement à une seule courbure, dont le bout opposé pénètre, au travers d'un bouchon de liège, dans un tube de 2 à 3 centimètres de diamètre, de 25 centimètres de longueur. Il est rempli de coton légèrement serré. A l'autre extrémité de ce dernier est fixé, au moyen d'un bouchon de liège, le tube sur lequel nous recueillons l'arsenic.

Comme le plus souvent nous avons à apprécier de minimes quantités du métalloïde, nous prenons le soin de chauffer une portion du tube que nous faisons suivre d'une effilure. Celle-ci a une longueur de dix à quinze centimètres et un diamètre de cinq millimètres. La chauffe éclaircit le verre, et l'anneau réparti sur une faible épaisseur, ne saurait échapper, quelque faible qu'il soit, surtout si l'on place au-dessous une feuille de papier blanc.

La partie que nous chauffons est portée au rouge sombre au moyen d'un bec Bunsen à flamme en éventail. Le verre est épais et difficilement fusible. Il se ramollit un peu et se déforme à peine. Du reste, il est entouré de clinquant ; nous préférons ce métal à la toile de cuivre, parce que la chaleur mieux utilisée est répartie d'une façon plus régulière.

Nous n'avons pas, ainsi que le recommande Draggendorff, étendu l'acide de huit fois son poids d'eau. Une dilution au sixième est très satisfaisante. Elle n'a pas, comme la première, le désagrément de prolonger inutilement l'opération et, ce qu'il y a de plus grave, de diminuer la sensibilité du procédé. Nous avons été obligé de faire fonctionner un grand nombre d'appareils ; nous avons obtenu fort rarement des anneaux de soufre. Il est vrai que les poudriers étaient immergés jusqu'à l'épaulement dans de l'eau froide. En définitive, nous suivons les préceptes que contient le mémoire d'Armand Gautier : *Sur la recherche et le dosage de l'arsenic dans les matières organiques.*

Pour connaître la limite de sensibilité de la méthode, nous avons construit une série d'appareils. Nous les avons fait fonctionner quelques minutes pour les remplir d'hydrogène, puis nous y avons introduit des quantités croissantes et bien dosées d'acide arsénique. Dans l'un, nous avons mis une quantité de cet oxyde correspondant à 1 millième de milligramme d'arsenic métalloïque ; dans un deuxième, à 2 millièmes, etc., etc. Nous continuons le dégagement d'hydrogène, 5 millièmes de milligramme nous ont donné un anneau visible difficilement. Mais en se rapprochant de 1 centième de milligramme, l'anneau se fonce de plus en plus, et, à cette dose, il apparaît bien caractérisé au bout de dix minutes. Nous comprenons la limite entre

5 millièmes et 1 centième de milligramme. Nous avons opéré avec du zinc purifié au chlorure d'ammonium, et avec de l'acide sulfurique, exempt de toute trace d'acide azotique et de composés sulfurés.

Nous avons fait ces essais pour notre satisfaction personnelle. Les chiffres que l'on trouve dans les livres classiques sont vagues et indécis. Tantôt c'est 1 dixième, tantôt 1 centième, tantôt même près de 1 milligramme. Comme nous le disions plus haut, une grande dilution diminue la sensibilité : le fonctionnement est trop lent. On arrive à des résultats bien différents si l'on se sert du même appareil pour les essais de sensibilité. Aussi, nous faisons toujours fonctionner un appareil une demi-heure seulement avant de procéder à une recherche ou à un dosage.

Le procédé de dosage de l'arsenic sous forme d'anneaux est très commode. Une même opération peut être tout à la fois qualitative et quantitative. Elle est simple. Il suffit de détacher avec deux traits de lime la partie du tube sur laquelle l'anneau s'est formé. On dessèche. On tare. On dissout le métalloïde dans l'hypochlorite de sodium récent. On lave à l'eau distillée. On porte à l'étuve à 100°. On repèse à nouveau : la différence entre ces deux pesées donne le poids de l'arsenic.

Armand Gautier a employé ce procédé de dosage. Il semble lui accorder une préférence marquée ; c'est pour nous un garant de son exactitude. Dans le mémoire que nous invoquions plus haut il conclut : qu'il ne se forme jamais d'hydrogène arsénié solide, si l'appareil fonctionne normalement ; que l'on peut séparer totalement l'arsenic et par suite le doser. Il montre, par des expériences, que de deux heures et demie à trois heures suffisent pour extraire, à 1 dixième de milligramme, tout l'arsenic que renferment 5 milligrammes d'anhydride arsénieux.

Nous opérons de la façon suivante :

Nous faisons fonctionner, avec de l'acide sulfurique étendu de cinq fois son poids d'eau, durant trente minutes, un appareil de Marsh contenant 25 grammes de zinc essayé. Aucun anneau n'apparaît. Nous introduisons alors, par portions, le liquide arsenical, qui est toujours de 10 grammes d'acide sulfurique étendu de 50 grammes d'eau distillée. Mais pour ne pas prolonger au delà de quatre heures le dosage, nous nous arrêtons quand l'anneau, d'une longueur de 1 centimètre à 1 centimètre et demi, est opaque. Nous recueillons la partie du liquide arsenical que nous n'avons pas utilisée. Nous la mesurons et nous pouvons ainsi établir une proportion entre la quantité d'arsenic trouvé et le poids du produit chimique qui le contenait. Enfin, nous avons achevé l'opération avec l'acide sulfurique qui nous a servi pour la mise en marche du dosage.

Nous avons pris la précaution, pour être sûr que tout le gaz arsénié était décomposé, de donner à la partie chauffée une longueur minimum de 15 centimètres. Elle est portée à la température exigée au moyen de deux becs Bunsen accouplés. Deux effilures les limitent ; elles sont destinées l'une et l'autre à recueillir l'arsenic. Car, contrairement à ce que l'on affirme encore, l'anneau peut se former en avant et en arrière de la partie chauffée. Plusieurs dosages nous ont montré le phénomène : la volatilisation et l'hypochlorite de sodium nous ont enlevé tout doute à ce sujet. Cette rétrogradation s'explique par le fait même des différences de dilatation de la colonne gazeuse. Nous avons opéré avec de l'acide arsénieux pur : les anneaux se sont formés de chaque côté de la partie chauffée. Aussi, quand dans un dosage le fait se produisait, nous avions soin de recueillir les deux anneaux. Disons que jamais le premier n'avait un poids supérieur à 3 à 4 dixièmes de milligramme : le second était, dans les conditions où nous nous placions, dix fois plus fort.

Pour obtenir des chiffres comparables, il faut que l'opération marche avec lenteur et régulièrement.

Nous nous servons du dispositif suivant : nous étirons en tube capillaire la tige d'un entonnoir soufflé. Nous avons une espèce de compte-gouttes dont il est facile, en cassant l'effilure à une hauteur convenable par tâtonnements, de régler le débit. L'effilure est introduite dans le tube vertical de l'appareil, et le liquide, que reçoit l'entonnoir, tombe goutte à goutte et régulièrement si l'on a le soin de permettre, comme on le fait

pour une filtration, la circulation de l'air. — Nous arrivions à 60 gouttes par minute, soit 40 centigrammes de liquide. Un appareil, avec un entonnoir de 50 centimètres cubes, peut fonctionner une demi-heure. Si une bulle d'air se plaçant dans le tube capillaire arrêtait l'écoulement, nous imprimions à l'entonnoir une légère secousse.

Ce petit détail d'appareil, nous a dispensé d'une surveillance fastidieuse. A un point de vue plus important, il nous a donné la marche régulière et lente désirable et nous a évité les poussées auxquelles exposent les additions intermittentes.

CHAPITRE II.

PURIFICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE.

On a vainement, jusqu'à présent du moins, tenté de préparer l'acide sulfurique ordinaire au moyen des sulfates abondants, sulfate de calcium et sulfate de sodium. Les difficultés sans nombre qui se soulèvent à chaque pas, font prévoir que le problème, loin d'être résolu, attendra sa solution de longues années encore.

Pour l'instant le point de départ de la fabrication industrielle est l'oxydation méthodique du soufre. Nous n'avons pas à entrer dans le détail des phases successives de cette préparation. Ce qui nous intéresse ici, c'est la matière première. Nous allons donc en dire quelques mots rapides.

Au début, et pour cause, le soufre natif fut seul appliqué à la production de l'acide sulfurique ordinaire. La Sicile alimenta presque exclusivement le marché européen, avantage qu'elle partage aujourd'hui avec les gisements d'autres contrées. On songea ensuite à diriger, dans les chambres de plomb, des torrents d'anhydride sulfureux qui provient du grillage des pyrites, opération indispensable de l'extraction du métal.

En somme, à l'heure actuelle, le commerce fournit deux sortes d'acide sulfurique ordinaire. L'une est constituée par l'acide dit au soufre; l'autre comprend l'acide préparé avec les pyrites. La consommation du second, par suite même de sa valeur vénale, a pris, sur celle du premier, une avance considérable. Rappelons simplement, la question est trop connue pour y insister, que toujours arsenical, l'acide des pyrites peut contenir de grandes quantités du métalloïde qui nous occupe. Au contraire la dénomination, acide au soufre, signifie : absence absolue d'arsenic. Cette promesse est illusoire.

Le soufre natif est souvent arsénifère. Au milieu de la variété jaune citron on trouve disséminée une variété orangée qui, à côté du sélénium, contient du sulfure d'arsenic. Philipson indique une proportion de sulfure de 11,30 pour 100 et Pisani, dans un échantillon des environs de Naples, est arrivé à 18 pour 100.

Mais le soufre a d'autres origines.

La houille est constamment pyriteuse et, grâce à cela, le gaz d'éclairage imprégné d'acide sulfhydrique. Celui-ci est fixé dans les épurateurs chimiques. Après 20 ou 40 expositions à l'air, le mélange de Laming, impropre à de nouvelles épurations, devient une source appréciée d'ammoniaque et de cyanure et un riche minerai de soufre. La houille pyriteuse est généralement arsenicale. L'arsenic suit l'hydrogène sulfuré et se retrouve dans le soufre.

La charrée de soude fournit, elle aussi, son contingent de soufre. Le sulfure de calcium est oxydé : il se transforme en polysulfure et hyposulfite. Traité par l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux se dégagent; ils réagissent l'un sur l'autre et le soufre devient libre.

La charrée de soude par elle-même n'est pas arsenicale. Tout l'arsenic de l'acide sulfurique est entraîné par l'acide chlorhydrique et s'y est dissous. Or, dans l'opération précédente, l'hydrogène sulfuré le précipite et c'est ainsi qu'il revient au soufre qui, libre mais surtout combiné, l'avait apporté.

Nous avons eu entre mains un échantillon de soufre brut. Nous y avons recherché l'arsenic par le procédé de Richter. 10 parties ont été brûlées avec 40 parties d'azotate de potassium. Le résidu est dissous dans de l'eau distillée. Une partie de la solution,

neutralisée par l'acide sulfurique, a donné avec l'azotate d'argent bien neutre, le précipité rouge brique caractéristique des arséniates. Une seconde partie, privée de toutes traces d'acide azotique, a été introduite dans un appareil de Marsh. Elle nous a fourni de larges anneaux. Nous avons même trouvé de l'arsenic dans un soufre commercial en canon.

Ces faits prouvent que la meilleure garantie de la pureté d'un acide, est son essai. Une fois que l'arsenic aura été décelé, il faudra passer à sa purification, en employant le monosulfure de sodium et la charrée de soude. Le monosulfure peut être utilisé à l'état de cristaux ou dissous. Mais les cristaux sont préférables. Le dégagement d'hydrogène sulfuré marche lentement ; autrement il est trop raide, puisque la division est plus grande.

L'acide sulfurique ne doit pas être traité tel qu'il sort des chambres de plomb, c'est-à-dire marquant 52° environ. Sa densité s'oppose à ce que les cristaux gagnent le fond du vase : leur décomposition se fait à la surface et avec intensité. On pourrait à la rigueur se mettre à l'abri de cet inconvénient ; mais d'autres surgissent. L'acide se combine à l'eau de cristallisation : il en résulte une élévation de température qui, jointe à celle de la réaction, augmente encore les pertes d'hydrogène sulfuré. La charrée de soude, toujours humide, donne lieu au même phénomène. On arrive à purifier l'acide : mais il faut agir avec de grandes proportions des sulfures. La décantation devient alors difficile pour ne pas dire impossible, et quand on a utilisé le monosulfure de sodium, le sulfate, né de la réaction, cristallisant, fait prendre le milieu en masse.

Il est donc de toute nécsssité d'étendre l'acide. Ce procédé de purification, à notre avis, s'adresse surtout au fabricant de produits chimiques. En effet, la dilution indispensable lui servira pour les applications subséquentes.

Nous avons fait porter nos essais sur les acides commerciaux, acides à 58° et 66°. Nous les étendons de 50 pour 100 d'eau, et laissons refroidir. Les acides étendus de 2, 3 et 4 fois leur poids d'eau ne nous ont pas fourni des résultats meilleurs. Quand le mélange est refroidi, nous introduisons les cristaux de monosulfure de sodium, ou la solution, ou la charrée de soude toujours par petites portions et en agitant.

Un des acides que nous traitions contenait par kilogrammes, 12 centigrammes d'arsenic, soit 144 milligrammes d'acide arsénique ; — un deuxième, 31 centigrammes, ce qui représente 37 de son peroxyde. Nous les avons totalement purifiés avec une proportion de 3 pour 100 de monosulfure et de 2 pour 100 de charrée récente. A poids égal la charrée fournit plus d'hydrogène sulfuré que le monosulfure. Nous avons préparé des acides arsenicaux à 1, 2, 3 millièmes d'acide arsénique. Une proportion de 6 et de 8 de sulfures a précipité tout l'arsenic.

On est embarrassé pour fixer une proportion définie. Elle dépend à la fois de la teneur en acide arsénique de l'acide et de la pureté des sulfures. Nous croyons cependant pouvoir affirmer que pour un acide arsenical et au soufre, de 2 à 3 pour 100 de charrée de soude sont largement suffisants. Quant aux acides des pyrites les quantités de 6 et 8 pour 100 me semblent celles que l'on doit atteindre. Les acides contenant 5 ou 10 millièmes d'acide arsénique, mentionnés par certains auteurs, sont une exception, et 3 millièmes, comme ceux que nous avons expérimentés, est la limite vers laquelle tendent les acides les plus impurs.

Pour plus de sécurité on doit essayer l'acide durant le cours de l'opération, et, si l'arsenic y existe encore, ce qui ne saurait être qu'en traces, il suffira d'ajouter une nouvelle dose de l'agent purificateur.

Bien entendu les proportions que nous donnons n'ont de valeur que si le monosulfure et la charrée sont récents. Cette qualité est exigible pour la charrée. Comme le sulfure de baryum, le sulfure de calcium se conserve mal, et, à l'état de charrée, sa transformation, par suite de son humidité, est bien plus rapide encore.

On ne peut toutefois éviter l'oxydation de ces sulfures. Mais, quand elle n'est pas trop avancée, loin de nuire elle facilite, nous l'avons dit dans nos préliminaires, la précipitation de l'arsenic. Dès que l'on a établi le contact entre l'acide et le sulfure, le

précipité de sulfure d'arsenic commence. Il est accompagné de magistère de soufre. Celui-ci résulte en partie de la décomposition de l'hyposulfite, de l'action réciproque de l'anhydride sulfureux sur l'hydrogène sulfuré et de la décomposition de ce dernier par l'acide traité. Le magistère n'est jamais abondant quand on opère avec un sulfure récent. Il se dépose rapidement : 3 ou 4 jours suffisent.

Nous avons remarqué que le trisulfure d'arsenic entraîne le soufre. Plus un acide est arsenical plus vite il s'éclaircit. Dans un acide avec traces d'arsenic nous ajoutions le sulfure : la décantation ne se faisait pas. Nous y introduisions quelques centigrammes d'acide arsénique, la décantation commençait bientôt et, facilitée, elle s'achevait complètement. Il serait peut-être indiqué de rendre l'acide plus arsenical quand il l'est fort peu.

Le trisulfure volumineux tranche nettement, par sa couleur jaune, sur le soufre précipité qui est presque incolore. L'habitude pourra permettre de déterminer, d'une façon approximative, l'impureté et la proportion nécessaire de l'agent purificateur.

Nous faisons la purification dans un matras ou mieux dans un vase conique à décantation, quand il s'agit d'un kilo d'acide; dans une bonbonne, lorsque nous avons à traiter une plus grande quantité. Nous avons le soin de fermer, après chaque addition, l'ouverture du récipient avec un bouchon percé d'un trou par lequel passe un tube de verre assez long. L'agitation est plus facile et l'hydrogène sulfuré en excès trouve une issue et n'incommode pas. Il est nécessaire ensuite de laisser le libre contact avec l'air, au besoin de mettre dans uu récipient à large surface, pour permettre à l'hydrogène sulfuré et à l'acide sulfureux de disparaître. Ce transvasement pourra se pratiquer après 24 heures de contact. On laisse enfin la décantation se faire et quand elle est totale et que l'acide n'a plus d'odeur on décante. L'acide est alors employé suivant les produits chimiques en vue desquels il était purifié.

Si l'on désire avoir l'acide sulfurique dans un autre état de pureté, il faut terminer l'opération par la distillation.

Pour commencer les essais de ce procédé, l'acide sulfurique pur nous était nécessaire. Nous l'avons obtenu en nous servant d'un courant d'hydrogène sulfuré. Mais dès que l'efficacité des sulfures alcalins a été constatée, nous avons préparé au moyen du monosulfure de sodium l'acide qu'il nous fallait pour achever nos expériences. Dans ce cas, après deux heures de contact, nous filtrions sur l'amiante et le filtratum était traité comme nous l'avons indiqué au chapitre Ier. De cette façon, nous avions en douze heures, sans appareil spécial, l'acide que le procédé primitif nous fournissait en quarante-huit heures à peine.

Il nous reste à dire comment nous essayions l'acide traité par les sulfures :

Nous en prélevions une quantité correspondant à 20 grammes d'acide. Nous l'étendions, filtrions au papier, puis évaporions au bain-marie d'abord, au bain de sable ensuite. Quand les fumées blanches apparaissaient, nous ajoutions quelques gouttes d'acide azotique pour oxyder le soufre, résultat de la décomposition de l'hydrogène sulfuré — nous étendions, fitrions avec soin et au papier, puis introduisions dans un appareil. Dans 500 ou 1000 grammes du même acide, nous faisions, après l'avoir étendu suffisamment et maintenu à 70°, traverser un courant d'hydrogène sulfuré. Le dépôt, dissous dans de l'acide sulfurique pur au moyen de l'acide azotique, était essayé à l'appareil de Marsh. Et quand ces expériences, menées parallèlement, ne nous fournissaient pas d'anneaux, la pureté de l'acide était démontrée.

CHAPITRE III.

PURIFICATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

L'acide chlorhydrique s'obtient en faisant réagir sur le chlorure de sodium l'acide sulfurique ordinaire. Le sel marin n'est jamais arsenical. Cependant il peut le devenir, mais alors d'une façon tout accidentelle, par le voisinage de grillage de pyrites arsénifères.

Tout l'arsenic que contient l'acide chlorhydrique provient de l'acide sulfurique auquel il l'enlève en totalité. Sa teneur en impureté suit donc celle de l'acide sulfurique et, suivant que c'est un acide au soufre ou aux pyrites qui aura servi à le fabriquer, l'acide chlorhydrique sera arsenical peu ou beaucoup.

Si l'on purifiait l'acide sulfurique, la pureté de l'acide chlorhydrique serait totale. Mais l'acide sulfurique, tel qu'il sort des chambres de plomb, tel que l'emploie le fabricant d'acide chlorhydrique, ne saurait subir, avec fruit, nous l'avons dit, le traitement aux sulfures. Ce serait du travail inutile. La purification de l'acide chlorhydrique est plus facile encore que celle de l'acide sulfurique.

Autrefois, l'acide chlorhydrique était sans valeur. C'était une nécessité de la fabrication de la soude par le procédé Leblanc, nécessité à laquelle le fabricant aurait bien voulu se soustraire. L'acide l'encombrait et l'on se rappelle de quelle façon il s'en débarrassait. Aujourd'hui les choses ont changé. La soude au sulfate retire avantage de la production d'acide. Cet acide est indispensable puisqu'il reçoit de nombreuses applications industrielles des plus importantes.

Mais voici que la soude à l'ammoniaque menace de porter un nouveau coup à la soude Leblanc. L'acide chlorhydrique peut marcher parallèlement avec la seconde. Cette nouvelle découverte, à ses débuts il est vrai, permet à M. Solvay, à qui en revient l'honneur, d'écouler le chlorure de calcium dont il ne sait que faire. Il l'unit à de l'argile, puis dirige dans le mélange un courant d'air chaud et humide.

L'acide qu'il produit a tous les caractères de l'acide commercial ordinaire. Sa densité est 1,161, soit 20° Baumé. Il est jaune, mais n'est pas plus ferrugineux. Il a l'avantage de ne contenir ni acide sulfureux, ni acide sulfurique, et celui d'être, par cela même, plus riche en anhydride chlorhydrique quoique ayant une égale densité. Nous l'avons essayé à plusieurs reprises, il n'est pas arsenical; pour qu'il le devienne il faudrait que l'argile ou la chaux le fût, chose bien impossible.

Cependant, dans beaucoup de cas, l'acide arsenical traité, comme nous allons le dire, par le sulfure de sodium, mais surtout la charrée de soude, pourra marcher de front ave lui. Ce chapitre sera forcément la reproduction du précédent, au point de vue des détails d'opération. Nous aurions peut-être dû les réunir. Si nous avons tenu à les séparer c'est parce qu'ils ont une conclusion différente. L'un s'adresse au fabricant de produits chimiques, l'autre au fabricant d'acide.

L'acide peut être employé avec la densité commerciale, soit 20° Baumé. L'opération donne d'excellents résultats; on se sert de matras, de vases à décantation, de bonbonnes; dans l'industrie, de cuves en bois.

La quantité de charrée ou de sulfure doit être déterminée d'après le degré d'impureté de l'acide. Pour deux acides, l'un au soufre et contenant 15 centigrammes d'arsenic; l'autre 48 centigrammes d'arsenic, avec 2 et 3 pour 100 de charrée ou de sulfure de sodium, nous les avons parfaitement purifiés.

Comme pour l'acide sulfurique, nous avons préparé des acides chlorhydriques arsenicaux à 1, 2 et 3 pour 1000. Par tâtonnements, nous sommes arrivés à 6 et 8 pour 100 pour le débarrasser de l'arsenic que nous y avions dissous.

La décantation marche très bien : au bout de 48 heures elle est presque totale; elle va plus vite qu'avec des acides étendus de 2, 3 et 4 fois leur poids d'eau. En tout cas, elle peut être prolongée puisque, comme nous nous en sommes assurés, l'acide n'a pas d'action sur le sulfure d'arsenic.

L'arsenic facilite également le dépôt du magistère de soufre et, par sa couleur bien tranchée, offre un critérium pour déceler l'impureté et la proportion de l'agent purificateur.

La solution de sulfure de sodium donne des résultats meilleurs que ceux fournis par les cristaux. Il faut une moindre proportion de sulfure, une quantité correspondant à 1 et 1 1/2 pour 100 pour un acide au soufre, et 4 à 5 pour 100 pour un acide des pyrites suffisent largement. On les dissout dans une quantité d'eau telle que l'on puisse l'ajouter par fractions. On la fait pénétrer au fond du liquide au moyen d'un tube de

verre et l'on agite. Mais cette modification ne sera pas utilisée par le fabricant d'acide; d'abord, parce qu'elle dilue l'acide, et ensuite parce qu'il n'utilisera jamais le monosulfure de sodium, car il a dans son voisinage la charrée de soude, purificateur préférable au précédent.

Cette purification a été essayée en grand, elle a été absolument probante. L'acide était privé d'arsenic et n'avait pas l'odeur de l'hydrogène sulfuré.

Les essais des acides traités ont été faits à l'appareil de Marsh. Nous prélevions 30 grammes d'acide, nous l'étendions d'eau et le filtrions au papier, puis l'évaporions lentement au bain-marie, jusqu'à ce que nous soyons revenus à la dose prélevée. Nous étendions de six fois son poids d'eau, filtrions à nouveau au papier pour séparer le soufre, produit de la décomposition de l'hydrogène sulfuré, puis introduisions dans un appareil de Marsh. Comme pour l'acide sulfurique, nous faisions parallèlement un essai sur 500 ou 1,000 grammes d'acide. Un résultat confirmait l'autre.

On peut parfaitement opérer sur l'acide chlorhydrique, en l'introduisant directement dans l'appareil. Quand il s'agit de traces, par suite de petits anneaux à obtenir, le chlorure de zinc, qui se volatilise, peut rendre l'essai indécis. Nous avons, nous reposant sur l'autorité de Draggendorff, fait passer le gaz au travers de fragments de potasse, maintenus entre deux couches de coton. L'hydrogène arsénié n'est ni arrêté ni décomposé; seul le chlorure de zinc est fixé, et l'anneau de zinc réduit n'est plus à craindre.

CHAPITRE IV.

DOSAGE DE L'ARSENIC DANS QUELQUES PRODUITS CHIMIQUES PRÉPARÉS AVEC LES ACIDES SULFURIQUE ET CHLORHYDRIQUE ARSENICAUX.

Dans ce chapitre nous avons réuni les dosages de l'arsenic dans les produits commerciaux. Ils montrent, à notre avis, la proportion de l'impureté dans des composés où l'on savait qu'il existait sans se faire une idée de son importance. Ils indiquent quelques principales applications de la purification des acides par les sulfures alcalins et les avantages que le pharmacien et l'industriel en retireront.

Nous aurions pu donner une liste bien plus longue dans laquelle nous aurions compris les gélatines, les glucoses, etc., qui, par une porte plus ou moins franchement ouverte, entrent dans l'alimentation. C'eût été une nomenclature ennuyeuse.

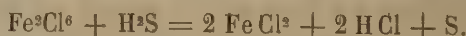
Perchlorure de fer. — Le perchlorure de fer ne reçoit d'application thérapeutique qu'à l'état de solution. La solution officinale, la seule que le pharmacien doit employer, marque 1°26 Baumé et contient 26 pour 100 de chlorure anhydre. Elle se prépare d'après les indications d'Adrian. Son procédé, adopté par le *Codex medicamentarius* de 1884, consiste à faire passer un courant de chlore dans une solution de protochlorure de fer. L'opération est achevée quand le ferricyanure de potassium ne donne plus avec celle-ci le précipité bleu caractéristique des sels ferreux. On fixe l'excès de chlore par du protosel ajouté en quantité suffisante, et, au moyen de l'eau distillée, on ramène la solution au degré fixé par le Codex.

Cette perchloruration, facile à établir en grand, permet aux fabricants de fer réduit par l'hydrogène d'écouler sous cette forme une partie du protochlorure, résidu de la fabrication de l'hydrogène.

L'hydrogène est en effet obtenu de la façon la plus économique en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur des riblons. L'acide est généralement arsenical; mais si l'on se fie à la théorie, on est autorisé à ne pas se préoccuper autrement de cette impureté. Le principe de l'appareil de Marsh semble se retrouver ici en entier.

Cependant, il n'en est rien. Une partie de l'arsenic disparaît; la majorité souille encore le perchlorure de fer en proportion non négligeable. Si nous tenions à expliquer sa présence, nous mettrions en avant l'acidité même du milieu, puis le carbone, le phosphore, le sélénium, compagnons habituels du fer et de l'acier. L'hypothèse que nous avions faite à ce sujet est pleinement confirmée par nos recherches.

Nous avons pris 100 grammes de la solution officinale fournie par le commerce. Nous les avons étendus de quatre fois leur poids d'eau. Nous avons dirigé dans le mélange un courant d'anhydride sulfureux, préparé avec de l'acide sulfurique débarrassé de son arsenic. En opérant à une température de 70°, en quelques minutes on arrive à la rétrogradation totale, qui nous était nécessaire pour nous mettre à l'abri de cette réaction ultérieure.



$$Fe^2Cl^6 + H^2S = 2\,FeCl^2 + 2\,HCl + S.$$

Dès que la solution est franchement verte, nous arrêtons le dégagement et la chauffons de façon à expulser la totalité de l'anhydride sulfureux libre ; nous évitons ainsi cette seconde réaction, non moins gênante que la précédente.



$$5\,SO^3H^2 + 5\,H^2S = S^5O^6H^2 + 9\,H^2O + S^5.$$

Nous faisons traverser la masse par de l'hydrogène sulfuré. Nous laissons en repos, et le dépôt, lavé par décantation, recueilli avec soin, est chauffé au bain de sable avec 10 grammes d'acide sulfurique additionné de quelques gouttes d'acide azotique. Aussitôt que le liquide s'est éclairci et que des fumées lourdes apparaissent, nous retirons du feu. L'acide sulfurique refroidi, étendu d'eau, est introduit dans un appareil de Marsh avec toutes les précautions déjà indiquées.

La moyenne des anneaux de plusieurs dosages nous donne :

Pour 1000 grammes de solution, 45 milligrammes d'arsenic, soit, par kilogramme, 54 milligrammes d'acide arsénique, état sous lequel il est naturel d'admettre que l'arsenic existe dans le perchlorure.

Nous avons préparé du perchlorure de fer en partant de l'acide chlorhydrique privé d'arsenic. Le protochlorure était arsenical, car le fer est, lui aussi, une source d'arsenic. En tous cas, les anneaux que nous obtenions n'arrivaient pas à un dixième de milligramme.

Phosphate tricalcique précipité. — Ce phosphate se prépare en traitant les os calcinés par l'acide chlorhydrique. Le phosphate de calcium passe à l'état de monocalcique; il se dissout et se sépare des autres sels mêlés à lui. On le précipite ensuite soit par l'ammoniaque, soit par un lait de chaux récemment éteinte.

Les os peuvent être arsenicaux : tels sont ceux de chevaux poussifs soumis à l'acide arsénieux. Le 2 juillet dernier, une communication à l'Académie de médecine, de MM. Brouardel et Pouchet, montrait que, dans l'organisme, le lieu d'élection de l'arsenic, sont les os, et qu'il s'y maintient fort longtemps. Cependant l'impureté introduite par cette voie ne figurera que pour des traces. Le vrai danger provient de l'acide chlorhydrique. Il est impur souvent dans des proportions relativement grandes et abandonne au phosphate son arsenic.

Pour doser l'arsenic, nous avons détruit la matière organique qui accompagne le phosphate, et dont la cause est le grillage incomplet des os. Nous en chauffons 100 grammes au bain de sable avec 50 grammes d'acide sulfurique pur. L'acide noircit. Nous lui ajoutons de l'acide azotique jusqu'à ce qu'il soit parfaitement blanc. Quand les fumées apparaissent, nous retirons du feu et épuisons par de l'eau distillée, de façon à avoir 1000 grammes de liquide. Nous le faisons traverser par un courant d'hydrogène sulfuré. Le dépôt dissous dans de l'acide sulfurique est soumis au dosage.

Un échantillon nous a fourni pour 1000 grammes 231 milligrammes d'arsenic; un autre, 290 milligrammes.

La purification de l'acide chlorhydrique par la charrée de soude et le sulfure de sodium reçoit une importante application. En effet, le chlorure de calcium augmente celui de la préparation, ce qui est sans importance, puisqu'il disparaît. Quant au chlorure de sodium, les eaux du lavage l'entraîneront. L'acide chlorhydrique ne devra donc être employé, pour cette préparation, que parfaitement privé d'arsenic.

M. P. Hugounenq avait signalé, il y a tantôt deux ans (*Bulletin de la Société de chimie*), l'avantage que présentait la substitution du phosphate précipité au sulfate de

calcium dans le traitement des vins. Malheureusement, il était arrêté par l'impossibilité d'avoir de grandes masses d'acide chlorhydrique exempt d'arsenic, et, par suite, de préparer le phosphate sans traces de cette impureté. Le procédé de purification au moyen des sulfures alcalins a levé cette grosse difficulté et l'expérience tentée en grand a pleinement réussi.

Le phosphate a été essayé par nous; il était absolument pur d'arsenic.

La purification du phosphate tricalcique s'impose au point de vue pharmaceutique. C'est un médicament précieux, et il sert de base à la préparation d'autres composés qui s'ordonnent journellement et à de fortes doses.

Phosphate monocalcique. — Le phosphate monocalcique est de ce nombre. Ce médicament est utilisé mielleux ou cristallisé.

Mielleux, il se prépare d'après le procédé du Codex. On traite la poudre d'os par l'acide sulfurique. Il se fait du phosphate monocalcique et du sulfate de calcium. L'acide sulfurique arsenical doit être purifié, et en opérant avec la charrée, le sulfate de calcium ne nuira point.

Cette préparation, obtenue de cette façon, est mauvaise : elle est toujours accompagnée de sulfate de calcium. Le phosphate cristallisé prend le dessus, et bientôt la substitution sera complète.

Celui-ci se prépare en dissolvant le phosphate tricalcique, sec ou gélatineux, dans l'acide phosphorique. L'arsenic que contient le phosphate précipité doit se retrouver dans ce médicament, et c'est ce que nous avons constaté en en préparant nous-même un échantillon avec de l'acide chlorhydrique arsenical. Nous sommes arrivé à 531 dixièmes de milligramme par kilogramme.

Lacto-phosphate de chaux. — Le lacto-phosphate de chaux doit, lui aussi, se ressentir de l'impureté du phosphate tricalcique. Il se prépare, en effet, en mélangeant l'acide lactique au phosphate. On fait une pâte que l'on exprime pour extraire l'excès de liquide.

Or l'acide lactique ouvre la voie à l'arsenic. Cet acide s'obtient en décomposant par l'acide sulfurique le lactate de chaux de fermentation. Comme l'acide sulfurique est arsenical, l'acide lactique le devient aussi.

Nous avons trouvé de l'arsenic dans un échantillon du commerce. La proportion est faible. Mais si l'on tient compte de la quantité d'eau qui reste mêlée au lacto-phosphate commercial, on peut établir un rapport exact entre le poids réel de sel et de l'impureté.

Nous avons opéré sur 50 grammes. Nous avons détruit la matière organique provenant à la fois de l'acide et du phosphate. Nous avons conduit, en somme, la recherche comme pour le phosphate tricalcique.

Pour 50 grammes, nous avons obtenu un anneau de 15 dixièmes de milligramme, soit 3 milligrammes d'arsenic pour 100.

Ainsi, en purifiant par la charrée l'acide sulfurique qui sert à préparer l'acide lactique et l'acide chlorhydrique qu'on utilise pour obtenir le phosphate tricalcique, le lacto-phosphate ne serait pas souillé par l'arsenic.

Acides tartrique et citrique. — Avec ces deux acides, dont l'importance est si grande, au point de vue pharmaceutique et commercial, la purification par la charrée s'impose.

L'acide tartrique se prépare au moyen de la crème de tartre qui se dépose vers la fin de la fermentation des vins. Le bitartrate est transformé, avec un lait de chaux, en tartrate de calcium et tartrate neutre de potassium qui se dissout. On précipite alors ce sel à l'état de tartrate de calcium qui, réuni à celui du premier traitement, est décomposé par l'acide sulfurique. L'acide tartrique devient libre.

On sait que l'acide citrique s'obtient en saturant par un lait de chaux le jus de citron. Le citrate de chaux est décomposé par l'acide sulfurique.

Le fabricant n'essaye pas l'acide sulfurique qu'il emploie, et les acides tartriques et citriques courent les mêmes chances que lui d'être arsenicaux.

Nous avons essayé un échantillon d'acides tartrique et citrique commerciaux. Tous deux contenaient de l'arsenic, le second moins que le précédent. Bien entendu que

nous avons détruit la matière organique. Nous avons opéré, en définitive, comme pour une recherche toxicologique.

L'acide tartrique nous a donné :

Par kilogramme, 8 centigrammes d'arsenic, et l'acide citrique 35 dix milligrammes.

Cela s'explique en admettant que l'acide sulfurique était au soufre et d'une pureté relativement grande.

C'est peut-être un fait isolé.

La purification par la charrée de soude rendra les services que l'on attend. Les vins additionnés d'acide tartrique ne seront plus arsenicaux en proportion tellement grande parfois que l'on conseille, pour y déceler l'addition, de rechercher l'arsenic. Les tartrates et les citrates employés en pharmacie auront la chance de ne plus être arsenicaux.

CONCLUSIONS.

La purification des acides sulfurique et chlorhydrique arsenicaux par le monosulfure de sodium et la charrée de soude est un fait acquis. Elle est pratique et n'est pas dispendieuse. Tandis que celle à l'hydrogène sulfuré revenait à 50 centimes par 100 kilogrammes, celle-ci ne dépasse pas 15 centimes.

La purification de l'acide sulfurique s'adresse surtout au fabricant de produits chimiques.

Celle de l'acide chlorhydrique est une opération par laquelle l'industriel aura intérêt à passer avant que l'acide ne sorte de l'usine, puisqu'il a, à côté de lui, l'agent purificateur.

La décantation simple, idée principale du procédé, est suffisante pour bon nombre de produits chimiques, médicamenteux et alimentaires.

Le pharmacien et l'industriel doivent préférer la charrée de soude, mais récente. Elle purifie mieux. Le sulfate de calcium est entraîné par la décantation en grande partie. Le chlorure de calcium disparaît dans la plupart des préparations auxquelles on a destiné l'acide. En tout cas, ils ne sont pas nuisibles.

L'hydrogène sulfuré disparaît au contact de l'air et l'acide sulfureux subit des transformations subséquentes.

Le monosulfure de sodium est indiqué pour les acides destinés à la préparation de composés insolubles ou facilement cristallisables. La solubilité du sulfate et du chlorure de sodium en assure le départ. Au reste, quelques centigrammes, dans beaucoup de produits chimiques, ne peuvent avoir un grave inconvénient.

Ce procédé de purification s'impose, parce qu'il a toutes les qualités énumérées plus haut qui lui font concilier les exigences de l'industrie et les lois de l'hygiène.

L'AMYLODEXTRINE DE W. NÄGELI ET SA RELATION A L'AMIDON SOLUBLE

Par MM. Horace T. Brown et G. Harris Morris.

(*Journal of the Chemical Society*, juillet 1889.)

En 1874, W. Nägeli (1) décrivait, sous le nom d'amylodextrine, une substance qu'il avait obtenue à froid par l'action prolongée des acides minéraux étendus sur l'amidon non gélatinisé. Les grains d'amidon, tout en conservant pendant un temps considérable leur structure primitive, se désintégraient complètement dans le cours de quelques semaines, une portion de leur substance se dissolvait dans l'acide, tandis que la coloration par l'iode du résidu insoluble changeait de bleu en violet et jaune rougeâtre. Le résidu était composé d'amylodextrine brute que l'on purifiait par dissolution dans l'eau

(1) *Beiträge zur Keutuiss der starkegruppe*. Leipzig.

chaude et précipitation subséquente, soit en faisant refroidir le liquide, soit en ajoutant de l'alcool.

Suivant Nägeli, l'amylodextrine se dépose de ses solutions en petits globes cristallins composés de minces aiguilles disposées radialement. Les dessins qu'il donne de ces agrégats cristallins ressemblent de près aux sphérules bien connus d'*inuline*.

Le pouvoir rotatoire de l'amylodextrine, observé dans un appareil de Wild avec lumière ordinaire, serait de $[\alpha] = 175$ à $177°$. On relate aussi que la substance est non diffusible.

Dans ces dernières années, les chimistes peu nombreux qui ont noté l'existence de l'amylodextrine ont admis comme un fait acquis qu'elle est identique à l'*amidon soluble*; une opinion dont la responsabilité incombe surtout à Musculus et Gruber (1) et à Arthur Meyer (2). Tollens adopte également cette manière de voir dans son ouvrage récent *Handbuch der Kohlenhydrate.*

L'étude approfondie de cette substance peu connue nous a convaincus qu'elle est un composé bien défini et entièrement différent dans sa nature de l'amidon soluble. Nous sommes à présent en mesure de mieux préciser ses propriétés et de lui assigner une place dans la série des produits de transformation de l'amidon.

En décrivant sa méthode pour la détermination du pouvoir diastatique, C. Lintner (3) constate qu'un traitement relativement court de l'amidon de pomme de terre par l'acide chlorhydrique à 7.5 pour 100 rend les granules, subséquemment débarrassés de l'acide, susceptibles de se dissoudre complètement dans l'eau chaude sans former l'empois visqueux usuel. Nos expériences confirment pleinement cette assertion. Dans un cas où nous avons employé de l'acide chlorhydrique à 7.5 pour 100, l'amidon a perdu, au bout de dix jours, toute sa faculté de se transformer en empois, tandis que, dans une autre expérience où nous avons employé de l'acide à 12 pour 100, ce point a été atteint en moins de vingt-quatre heures.

Cette modification extraordinaire des propriétés des granules n'implique pas le moindre changement de leur structure, et les granules modifiés exercent exactement la même influence sur la lumière polarisée que l'amidon primitif.

Nous avons étudié avec beaucoup de soin la nature de la substance qui entre en solution dans le traitement par l'eau chaude de l'amidon altéré, et nous avons trouvé qu'elle était à tous les égards identique à l'*amidon soluble* décrit par O'Sullivan et autres, et préparé par l'action limitée de l'extrait de malt chauffé ou d'un acide sur un empois chauffé à une température appropriée.

L'amidon soluble préparé d'après l'une de ces méthodes se dépose lentement, par le repos prolongé de ses solutions concentrées, sous forme d'une substance blanche qui est quelque peu pâteuse et qui, lavée avec de l'alcool et desséchée, devient très friable. Quel que soit l'espace de temps pendant lequel la substance s'est précipitée, on trouve toujours sous microscope qu'elle est composée de particules minimes *dépourvues de toute structure* et n'agissant pas sur la lumière polarisée. L'amidon soluble, ainsi que ses solutions, se colore par l'iode en un bleu intense. Bien que presque insoluble dans l'eau froide, il est aisément soluble dans l'eau à 60-70° et se précipite de nouveau par le refroidissement sous forme d'une masse blanche, amorphe et floconneuse.

Le pouvoir rotatoire spécifique de l'amidon soluble est de $[\alpha]_{j.3.86} = 216°$. Il ne réduit pas la solution cupropotassique.

Nous avons démontré, dans nos mémoires précédents, que l'amidon soluble qui est le premier produit de l'action de la diastase sur l'empois, est susceptible, à des températures allant jusqu'à 60°, de s'hydrolyser rapidement jusqu'à un certain point au delà duquel l'action devient relativement très lente. Ce point d'équilibre est atteint avant la

(1) *Bull. Soc. chimique*, vol. 30, p. 54, 1878.
(2) *Botan. Zeitung*, 1886, n°s 41 et 42.
(3) *Journal für prakt. Chemie*, 1886, t. 34, p. 378.

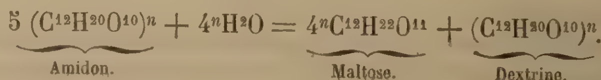
complète transformation de l'amidon en maltose, la réaction devenant presque stationnaire lorsque les produits mélangés donnent les nombres suivants :

$$[\alpha]j_{3.86} = 162.6^\circ,$$
$$k_{3.86} = 49.3^\circ,$$

qui correspondent à la composition :

Maltose	80.9
Dextrine	19.1
	100.0

L'équation suivante représente cette transformation :



$$\underbrace{5\,(C^{12}H^{20}O^{10})^n}_{\text{Amidon.}} + 4^nH^2O = \underbrace{4^nC^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Maltose.}} + \underbrace{(C^{12}H^{20}O^{10})^n}_{\text{Dextrine.}}$$

Dans ses propriétés ci-dessus mentionnées, l'amidon soluble préparé par l'action limitée de la diastase ou des acides sur l'empois, s'accorde complètement avec l'amidon soluble produit par l'action à froid d'un acide étendu sur les granules d'amidon. On le verra plus clairement quand nous aurons décrit les changements successifs qui se produisent dans les granules pendant le processus en question.

Avant d'examiner les changements chimiques qui ont lieu dans l'action prolongée d'un acide étendu sur l'amidon, nous dirons quelques mots des changements d'aspect que les granules manifestent au microscope.

Lorsqu'on emploie de l'acide chlorhydrique à 12 pour 100, il ne se produit aucune action visible avant le vingtième jour. Le premier signe de désintégration des granules, c'est leur scission dans la direction parallèle à leur périmètre le plus court. Des fentes radiales se forment plus tard, et, au bout de deux mois, les granules se désintègrent plus ou moins, surtout dans le sens de leur stratification. La désintégration n'est complète qu'au bout de trois ou quatre mois, quand la substance résiduelle conserve très peu ou rien de la structure primitive du grain d'amidon.

Concurremment avec ces changements, la coloration par l'iode de l'amidon résiduel subit une modification considérable, avant même qu'un changement quelconque puisse être décelé dans la structure du grain. La coloration bleue pure primitivement fournie par l'iode passe graduellement par le pourpré, le pourpré rougeâtre et le brun rougeâtre, à un rouge jaune pâle qui n'est plus modifié, quand même l'amidon reste au contact de l'acide pendant plusieurs années.

La substance résultant de l'action prolongée d'un acide sur l'amidon n'est autre que l'amylodextrine brute de W. Nägeli et A. Meyer. Celle-ci dérive, comme on le verra d'après nos expériences, de l'amidon soluble par une hydrolyse graduelle.

Plusieurs auteurs ont fixé à environ 100 jours l'espace de temps nécessaire pour obtenir le résultat définitif; mais nos expériences personnelles ont montré qne cette période était insuffisante pour obtenir l'effet maximum.

Le produit final, que nous décrirons d'abord, avait été abandonné, pendant huit années et demie, au contact de l'acide étendu, et le résidu insoluble représentait 60 pour 100 environ de l'amidon primitivement employé. Au microscope, le résidu semblait être composé de lamelles désintégrées de l'amidon primitif. Il était presque complètement soluble dans l'eau chaude. Nous l'avons purifié en précipitant sa solution aqueuse par l'alcool, ou en immergeant sa solution dans un mélange réfrigérant. La substance se précipite en forme d'une poudre blanche et luisante qui a un aspect franchement cristallin, lorsque la précipitation a été menée lentement. Le précipité apparaît, au microscope, composé de *sphéro-cristaux* formés par des aiguilles ou des lamelles agglomérées radialement, et ressemblant à s'y méprendre aux sphéro-cristaux de l'inuline.

La solution d'amylodextrine donne avec l'iode une coloration rouge brunâtre intense.

Le produit brut dissous dans l'eau a donné les nombres suivants :

$[\alpha]\ j_{3.86}$	207.7° (1).
$k_{3.86}$	9.09

Pour 100 centimètres cubes, la solution contenait 4 gr. 147 de substance.

Purifiée par précipitation avec de l'alcool, l'amylodextrine cristalline a fourni les constantes suivantes :

Densité de solution. — Une solution contenant, pour 100 centimètres cubes, 5 gr. 8036 d'amylodextrine desséchée à 100°, avait à 20° une densité = 1022.701 (l'eau à 20° = 1000); d'où le diviseur à appliquer aux solutions de cette concentration = 3.9115.

Pouvoir rotatoire spécifique. — (*a*) Une solution contenant 5 gr. 8811 de substance pour 100 centimètres cubes (diviseur = 3.86) a donné dans l'appareil Soleil-Ventzke-Scheibler une déviation de 63.0 sur un tube de 200 millimètres de longueur.

(*b*) Dans un autre cas, une solution contenant 6 gr. 4974 de substance pour 100 centimètres cubes a donné dans les mêmes conditions une déviation de 70.1 divisions. Ces nombres correspondent :

(*a*) $[\alpha]\ j_{3.86} = 205.7°$.
(*b*) $[\alpha]\ j_{3.86} = 206.8°$.
Moyennne $[\alpha]\ j_{3.86} = 206.35°$.

Pouvoir réducteur. — 10 centimètres cubes de la solution (*a*) employée dans la détermination du pouvoir rotatoire spécifique ont fourni 0 gr. 1171 CuO. Une autre détermination de la même solution a donné 0 gr. 1176 CuO.

Solution (*b*). — 10 centimètres cubes ont fourni 0 gr. 1306 CuO.

Ces résultats correspondent à un pouvoir réducteur de :

(*a*)	$k_{3.86}$	9.04
(*a'*)	$k_{3.86}$	9.07
(*b*)	$k_{3.86}$	9.12
Moyenne	$k_{3.86}$	9.07

Les valeurs $[\alpha] j$ et k déduites du *poids effectif* de l'amylodextrine employée sont celles-ci :

$[\alpha]\ j$	208.42
k	8.93

La composition centésimale apparente de l'amylodextrine, composition centésimale calculée d'après les valeurs ci-dessus pour le diviseur 3.86, est la suivante (2) :

Maltose	14.87
Dextrine	85.13
	100.00

Cette composition demande :

$[\alpha]\ j_{3.86}$	205.40
$k_{3.86}$	9.07

Nous allons maintenant examiner si l'amylodextrine est un mélange de deux ou plusieurs substances, ou bien une substance homogène ayant une composition chimique définie. En premier lieu, on notera que les nombres analytiques représentant l'activité optique et le pouvoir réducteur correspondent exactement à ceux fournis par un *mélange* de maltose et de dextrine, et que les résultats peuvent être exprimés, comme

---

(1) Les valeurs du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]\ j$ et du pouvoir réducteur k sont calculées d'après le diviseur 3.86 pour les solides totaux, et concordent avec les résultats mentionnés dans nos précédents mémoires.

(2) La composition centésimale déduite du poids effectif de la substance est identique aux résultats obtenus en employant le diviseur 3.86, pourvu qu'on emploie pour la dextrine et la maltose des constantes également déduites du poids effectif.

on a vu plus haut, en termes de ces composés. Sous ce rapport, l'amylodextrine, quoique étant le produit de l'action d'un *acide* sur l'amidon, se conforme à la règle que nous avons établie expérimentalement (1) pour toute fraction de produits obtenus dans l'action d'un extrait de malt ou de la diastase sur l'empois. Il est évident que le groupe dextrose ne peut pas entrer dans sa composition.

Quoique sa nature cristalline rendît très probable la supposition que l'amylodextrine était un composé défini, il semblait désirable de tenter de la différencier. Nous l'avons donc traitée de la même manière que la maltodextrine décrite dans notre mémoire mentionné plus haut.

L'amylodextrine est absolument non fermentescible par le *saccharomices cerevitiæ* de haute fermentation; par conséquent, son composant réducteur ne peut pas exister à l'état de maltose libre.

En cherchant à fractionner des solutions d'amylodextrine pure à l'aide de la précipitation par de l'alcool de plus en plus fort, nous avons trouvé que la précipitation s'opérait si complètement et dans des limites si nettement définies, qu'il était pratiquement impossible d'effectuer de cette façon une séparation fractionnée.

Pas la moindre différenciation n'a pu être opérée par la méthode de dissolution partielle, en employant comme milieu l'eau dans laquelle l'amylodextrine est soluble jusqu'à 1.75 pour 100.

La dialyse a donné le même résultat négatif. Contrairement à l'assertion de Nägeli, nous avons trouvé que l'amylodextrine était sensiblement, quoique lentement, diffusible.

150 centimètres cubes d'une solution contenant 14 gr. 660 de substance pour 100 centimètres cubes ont été placés dans un dialyseur en papier-parchemin supporté par un entonnoir de nickel et présentant une surface de diffusion d'environ 30 pouces carrés. L'eau mouillant le côté externe du dialyseur a été changée cinq fois à intervalles de 24 heures. Au bout de cinq jours, les eaux ont été évaporées au volume de 90 centimètres cubes. Elles contenaient 2 gr. 75 de substance, qui ont donné à l'analyse les nombres suivants :

$[\alpha]\ j_{3.86}$	204.60
$k_{3.86}$	10.12

Ces nombres correspondent à la composition :

Maltose	16.60
Dextrine	83.40
	100.00

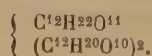
qui demande :

$[\alpha]\ j_{3.86}$	205.0°
$k_{3.86}$	10.12

En comparant ces nombres à ceux fournis par l'amylodextrine pure, on voit qu'il ne s'est produit aucune différenciation, la substance ayant passé inaltérée à travers le dialyseur.

Ces faits, ainsi que la nature véritablement cristalline de la substance, nous conduisent à la conclusion que l'amylodextrine est un corps parfaitement homogène, ayant une composition définie.

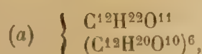
Elle est sans aucun doute très analogue à la maltodextrine que nous avons décrite en 1885 et que nous avons été amenés à considérer comme constituée par deux groupes *amyline* ou *dextrine* combinés à un groupe maltose :



$$\left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{22}O^{11} \\ (C^{12}H^{20}O^{10})^2. \end{array} \right.$$

(1) *Journal of the Chemical Society*, 1885, p. 538.

La formule la plus simple que nous puissions assigner à l'amylodextrine est ou bien (*a*), celle représentant six groupes *amyline* ou dextrine combinés à un groupe maltose ou *amylon* :

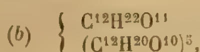


$$(a) \quad \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{22}O^{11} \\ (C^{12}H^{20}O^{10})^6, \end{array} \right.$$

qui demande :

$[\alpha]\ j_{3.86}$	206.11°
$k_{3.86}$	9.08

ou bien (*b*), celle représentant cinq groupes dextrine ou *amyline* combinés à un groupe maltose ou *amylon* :



$$(b) \quad \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{22}O^{11} \\ (C^{12}H^{20}O^{10})^5, \end{array} \right.$$

qui demande :

$[\alpha]\ j_{3.86}$	206.25°
$k_{3.86}$	10.6.

Les nombres effectivement obtenus pour l'amylodextrine, savoir :

$[\alpha]\ j_{3.86}$	204.5°,
$k_{3.86}$	9.07,

semblent prouver que la formule (*a*) est la seule correcte. Cette manière de voir a été confirmée par la détermination du poids moléculaire de l'amylodextrine, suivant la méthode de Raoult (1), qui a fourni les nombres suivants :

I. — Point de congélation de l'eau employée : + 0.025°.
Force de la solution : 10 gr. 159 d'amylodextrine pour 93 gr. 87 d'eau :

E.	C.	A.	M.
— 0.070°	0.095°	0.0087	2185
— 0.070	0.095	0.0087	2185

II. — Point de congélation de l'eau employée : + 0.060°.
Force de la solution : 8 gr. 622 d'amylodextrine pour 94 gr. 80 d'eau.

E.	C.	A.	M.
— 015°	0.075°	0.0083	2290.

Moyennne :

A (coefficient de dépression)	0.0086
M (poids moléculaire)	2220

Le poids moléculaire de $\left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{22}O^{11} \\ (C^{12}H^{20}O^{10})^6 \end{array} \right\}$ est de 2286 ,

Tandis que celui de... $\left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{22}O^{11} \\ (C^{21}H^{20}O^{10})^5 \end{array} \right\}$ est de 1962 (2).

C'est donc la première formule que nous devons considérer comme correcte. L'amylodextrine est, par conséquent, composée par six groupes *amyline* unis à un groupe *amylon*.

Comme la maltodextrine, l'amylodextrine se transforme rapidement et complètement

(1) Nous avons trouvé que la propriété qu'a l'amylodextrine de se séparer de sa solution aqueuse à une basse température, ne faisait pas obstacle à l'emploi de cette méthode, grâce à la lenteur de la séparation.

(2) Pour les détails de cette méthode, ainsi que pour l'explication des termes employés, voir notre mémoire sur la *Détermination du poids moléculaire des hydrates de charbon* (*Journal of the Chemical Society*, 1888, p. 610).

[Nous attendons que l'important travail de MM. Brown et Morris ait été publié en entier pour le traduire intégralement ou en donner le résumé aux lecteurs du *Moniteur scientifique*. A. B.]

en *maltose* sous l'action de la diastase, ainsi qu'on le voit d'après les expériences suivantes.

Une solution contenant 6 gr. 756 d'amylodextrine pour 100 centimètres cubes a été traitée par une petite quantité de diastase, pendant 60 minutes, à 55°. Le produit a fourni les nombres suivants :

		Maltose.
$[\alpha]_{j\ 3.86}$	151.7°	150.4°
$k_{3.86}$	61.54	60.8

Cette transformation rapide en maltose a également été observée d'une façon très nette en dégradant par une petite quantité de diastase la solution employée dans l'expérience (*b*) pour la détermination du poids moléculaire, et traitant de nouveau d'après la méthode de Raoult.

La quantité de diastase employée dans cette expérience a été de 0 gr. 327 pour 100 centimètres cubes. L'action a duré 60 minutes à froid.

Point de congélation de la solution contenant la quantité ci-dessus de diastase $= + 0°,045$.

Force de la solution = 3 gr. 4508 pour 24 gr. 19 d'eau.

E.	C.	A.	M.
— 0.495°	0.540°	0.054	352
— 0.495°	0.540°	0.054	352

En mettant en regard les propriétés de la substance en solution avant et après le traitement par la diastase, on a :

	I. — Avant le traitement par la diastase.	II. — Après le traitement par la diastase.
$[\alpha]_{j\ 3.86}$	205.3°	150.7°
M (poids moléculaire)	2290.0	352.

La théorie demande :

$[\alpha]_{j\ 3.86}$	150.4°
M	342.0

La différence entre l'amidon soluble et l'amylodextrine ressort clairement du tableau suivant, qui montre l'action qu'exerce sur ces deux substances la diastase dans différents espaces de temps. Les deux séries d'expériences ont été effectuées à froid et dans des conditions parfaitement identiques.

Durée en minutes.	I. Amidon soluble. $[\alpha]_{j\ 3.86}$	II. Amylodextrine. $[\alpha]_{j\ 3.86}$
—	215.0°	205.3°
1	202.2	190.3
5	185.2	178.8
10	163.9	165.1
15	161.7	153.5
20	161.7	150.5
30	161.7	150.5
60	161.7	150.5

On notera que le point d'arrêt dans la dégradation de l'amidon soluble est très nettement marqué, tandis que, dans le cas d'amylodextrine, *cette halte n'est pas manifeste*, la transformation allant sans interruption jusqu'au maltose.

Il est évident que l'amylodextrine ne peut pas contenir le noyau amyline ou dextrine très stable qui constitue un cinquième de la molécule de l'amidon soluble et qui est capable de résister pendant longtemps à l'action de la diastase. Ce groupe amyline doit avoir été hydrolysé par l'acide durant la digestion prolongée.

Nous allons maintenant examiner les modifications chimiques successives qui se produisent pendant la transformation des grains d'amidon en amylodextrine sous l'action des acides étendus.

Nous avons déjà vu que la première phase de la réaction, c'est la conversion de la substance de l'amidon en amidon soluble sans aucune altération de sa structure.

Nous donnons plus bas les détails des analyses de l'amidon résiduel à différentes phases de la réaction, et aussi les résultats de la « dégradation » de ces résidus, c'est-à-dire les résultats de leur hydrolyse par la diastase jusqu'au point d'équilibre. Si l'on prend en considération que, dans ces conditions, l'amidon soluble est dégradé jusqu'à un point où les produits de transformation mélangés se composent de :

Maltose	80.9	répondant à	$[\alpha]\ j_{3.86}$	162.6°
Dextrine	19.1		$k_{3.86}$	49.3 ,
	100.0			

et que l'amylodextrine se transforme en *maltose*, on verra que ces résultats indiquent une hydrolyse lente et graduelle de l'amidon soluble primitivement formé en amylodextrine.

ANALYSES DE LA SUBSTANCE RÉSULTANT DE LA DIGESTION, PENDANT DIFFÉRENTES PÉRIODES DE TEMPS, DE L'AMIDON DE POMME DE TERRE DANS DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE A 11 POUR 100.

I. — Après 48 heures de digestion :

$[\alpha]\ j_{3.86}$	216.0°
$k_{3.86}$	0.56

Après dégradation de la substance résiduelle par la diastase :

$[\alpha]\ j_{3.86}$	162.06°	Maltose	81.41	demande	$[\alpha]\ j_{3.86}$	162.2°
$k_{3.86}$	49.66	Dextrine	18.59		$k_{3.86}$	49.66
			100.00			

A cette phase, le résidu était composé d'amidon soluble presque pur qui a fourni, après traitement par la diastase, le rendement théorique en maltose et dextrine. Les granules conservaient leur structure primitive et donnaient avec l'iode une coloration bleue intense.

II. — Après 12 jours de digestion :

$[\alpha]\ j_{3.86}$	209.2°
$k_{3.86}$	2.78

Après dégradation de la substance résiduelle par la diastase :

$[\alpha]\ j_{3.86}$	161.6°	Maltose	87.7	demande	$[\alpha]\ j_{3.86}$	151.8°
$k_{3.86}$	53.52	Dextrine	12.3		$k_{3.86}$	53.52
			100.0			

Les granules étaient inaltérés. L'iode les colorait en un pourpré rougeâtre.

III. — Après 21 jours de digestion :

$[\alpha]\ j_{3.86}$	210.2°
$k_{3.86}$	3.24

Après dégradation par la diastase :

$[\alpha]\ j_{3.86}$	161.2°	Maltose	85.77	demande	$[\alpha]\ j_{3.86}$	159.3°
$k_{3.86}$	52.32	Dextrine	14.23		$k_{3.86}$	52.32
			100.00			

Tous les grains étaient fendus suivant leur diamètre plus court et se coloraient par l'iode en un brun rougeâtre léger.

IV. — Après 33 jours de digestion :

$[\alpha]\ j_{3.86}$	208.4°
$k_{3.86}$	4.4

Après dégradation par la diastase :

$[\alpha]_{j\,3.86}$	160.7°	Maltose	90.10	demande	$[\alpha]_{j\,3.86}$	156.5°
$k_{3.86}$	54.96	Dextrine	9.90		$k_{3.86}$	54.96
			100.00			

Même coloration par l'iode que dans (III); mais quelques grains ont commencé à montrer des signes de désintégration.

V. — Après 66 jours de digestion :

$[\alpha]_{j\,3.86}$ .... 205.5°
$k_{3.86}$ 6.05

Après dégradation par la diastase :

$[\alpha]_{j\,3.86}$	157.2°	Maltose	92.05	demande	$[\alpha]_{j\,3.86}$	155.2°
$k_{3.86}$	56.15	Dextrine	7.95		$k_{3.86}$	56.15
			100.00			

Tous les grains étaient, à cette époque, fortement entamés et montraient des signes marqués de désintégration le long de leurs lignes de stratification.

VI. — Après 100 jours de digestion :

$[\alpha]_{j\,3.86}$ .... 205.5°
$k_{3.86}$ 6.05

Après dégradation par la diastase :

$[\alpha]_{j\,3.86}$	157.3°	Maltose	92.24	demande	$[\alpha]_{j\,3.86}$	155.2°
$k_{3.86}$	56.27	Dextrine	7.76		$k_{3.68}$	56.27
			100.00			

A cette phase, les granules étaient désintégrés à tel point qu'ils ne conservaient que très peu leur forme primitive.

Il est évident que, même après 100 jours de digestion, l'expérience n'avait pas duré assez longtemps pour permettre la transformation totale de l'amidon soluble en amylodextrine, ce que l'examen ultérieur du produit a pleinement confirmé.

Il est probable que, dans les conditions adoptées pour nos expériences, une période de cinq à six mois soit nécessaire pour la transformation complète. Nous avons déjà décrit plus haut les propriétés de la substance fournie par une digestion qui a duré plusieurs années; mais nous relatons ici encore une fois, à titre de comparaison, les nombres obtenus.

VII. — Après 8 ans et demi de digestion :

$[\alpha]_{j\,3.86}$ .... 207.9°
$k_{3.86}$ 9.09

Après dégradation par la diastase :

$[\alpha]_{j\,3.86}$	153.3°	Maltose	97.00	demande	$[\alpha]_{j\,3.86}$	152.0°
$k_{3.86}$	59.18	Dextrine	3.00		$k_{3.86}$	59.18
			100.00			

En dissolvant le produit par l'eau et reprécipitant par l'alcool, nous avons obtenu de l'amylodextrine pure :

$[\alpha]_{j\,3.86}$ .... 205.3°
$k_{3.86}$ 9.92

Après dégradation par la diastase :

$[\alpha]_{j\,3.86}$ .... 151.7° } Maltose.
$k_{3.86}$ 61.54

En examinant la solution acide (H^2SO^4 étendu), qui avait été, pendant huit ans et demi, en contact avec l'amidon, nous avons trouvé qu'elle contenait une quantité de

substance qui s'élevait à 40 pour 100 environ en poids de l'amidon primitivement employé. L'analyse, faite après neutralisation à froid de l'acide par du carbonate de baryte, a démontré que cette substance était de la dextrose :

	Trouvé.	Dextrose.
$[\alpha]\, j_{3.86}$	57.36	58.6°
$k_{3.86}$	97.49	100.00

La dextrose était facile à séparer par cristallisation.

CONCLUSIONS.

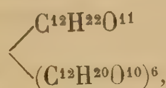
(1) L'un des produits finaux de l'action des acides minéraux étendus sur l'amidon non gélatinisé à froid est l'*amylodextrine*, décrite par W. Nägeli en 1874.

(2) Quoique sa composition puisse être exprimée en termes de maltose et de dextrine, l'amylodextrine n'est pas un mélange de ces deux substances, mais un composé chimique bien défini.

Cela ressort : *a*) de son infermentescibilité absolue par la levure de haute fermentation; *b*) de l'impossibilité de la différencier par précipitation fractionnée ou dissolution partielle; *c*) de son passage à l'état inaltéré à travers le dialyseur; et *d*) de sa nature distinctement cristalline.

(3) L'amylodextrine ne jouit pas des propriétés optiques qui lui ont été attribuées par Nägeli. Son pouvoir rotatoire spécifique est $[\alpha]_{j\,3.86} = 206°,11$, et non $[\alpha] = 175°$ à 177°, comme l'affirme ce savant. Son pouvoir réducteur est représenté par $k_{3.86} = 9.08$.

(4) Dans sa composition, l'amylodextrine est analogue à la maltodextrine que nous avons décrite dans un autre mémoire. Elle peut être représentée par la formule :



c'est-à-dire elle est composée de six groupes *amyline* ou dextrine unis à un groupe *amylon* ou maltose. Son poids moléculaire, déterminé suivant la méthode de Raoult, concorde complètement avec cette formule.

(5) Comme la maltodextrine, l'amylodextrine est immédiatement transformée en maltose par la diastase, sans aucun point d'arrêt appréciable dans la réaction. Elle ne peut pas, par conséquent, renfermer le noyau *amyline* stable qui constitue le cinquième de la molécule de l'amidon soluble, et qui n'est que difficilement attaqué par la diastase.

(6) L'amylodextrine est une substance entièrement différente de l'amidon soluble, avec lequel elle a été confondue par la plupart des expérimentateurs.

(7) Lorsque l'amidon non gélatinisé est soumis à froid à l'action des acides minéraux, la substance de l'amidon se transforme d'abord en amidon soluble; celui-ci se transforme ensuite graduellement en *amylodextrine*, tandis qu'une portion de l'amidon soluble reste en solution et se retrouve ultérieurement en forme de dextrose.

Note. — La portion insoluble qui résulte du traitement de l'empois par l'extrait de malt a été à tort considérée par A. Meyer (1) comme identique à l'amylodextrine. Cette substance a été décrite, il y a quelques années, par l'un de nous et Héron (2), et, suivant Nägeli, nous la regardons comme de la cellulose amylacée. Les propriétés de la cellulose amylacée diffèrent complètement de celles de l'amylodextrine; mais quant à décider s'il faut la considérer comme une véritable cellulose préexistant dans le grain d'amidon ou comme un produit de transformation de la substance de l'amidon, c'est une question qui, pour le moment, reste ouverte.

A. B.

---

(1) *Ueber die wahr Nature von Nägeli's Starkecellulose, Botan. Zeitung*, 1886, p. 356.
(2) *Journal Chem. Society*, 1879, p. 611.

NOTICES DIVERSES

Manière d'agir de la phénolphtaléine avec l'ammoniaque.

Par H. Long.

(*Chemical News*, 3 mai 1889.)

L'action spéciale de l'ammoniaque sur la phénolphtaléine a été signalée pour la première fois par Beckurts, je crois, dans un mémoire inséré dans la *Pharmaceutische centralhalle*, peu de temps après la publication des expériences de Luck (1) par lesquelles ce chimiste montrait la grande valeur de cette substance comme indicateur; elle devint d'un emploi général en Allemagne et fut même comprise parmi les réactifs dans une édition nouvelle de la *Pharmacopée allemande*, publiée à cette époque. Schlikum, dans son *Commentaire de la Pharmacopée allemande*, deuxième édition, affirme dans un article que la manière d'agir du tournesol et de la phénolphtaléine dans le titrage des acides par la solution aqueuse d'ammoniaque est la même; tandis que dans un autre article il fait observer que la présence des sels ammoniacaux peut nuire, à un certain degré, à la précision du titrage lorsque la phénolphtaléine est l'indicateur.

Beckurts montre l'erreur où sont tombés plusieurs auteurs sous ce rapport, en rapportant une série d'épreuves pratiquées avec divers indicateurs.

L'année suivante Fluckiger (2) a publié des expériences sur la sensibilité de la phénolphtaléine, expériences conduisant à la conclusion de ne pouvoir employer cette substance pour les solutions ammoniacales.

Dans les excellents mémoires de Thomson, la même conclusion est exprimée (3).

J'ai publié dans le *Pharmacist*, les résultats d'une longue série d'expériences sur l'action de la phénolphtaléine, et, parmi d'autres points, je remarque le défaut de précision avec l'ammoniaque. Dans ce mémoire j'ai présenté une explication de cette manière d'agir suggérée en partie par une remarque de Baeyer (4) sur la formation de la phénoldimidophtaléine et j'ai confirmé en partie cette explication par de nombreuses expériences.

Depuis cette époque j'ai repris l'étude du sujet en répétant mes anciennes expériences et en ajoutant de nouvelles qui, je le crois, apportent une pleine confirmation à ma première suggestion. C'est ce dernier travail que je viens décrire ici avec ses détails.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution alcoolique de phénolphtaléine à une forte solution de soude, la couleur rouge foncée qui se développe d'abord disparaît en peu de temps, en une minute, si la soude est suffisamment concentrée. La couleur peut être rétablie par une neutralisation partielle au moyen des acides.

Lorsque l'indicateur a été mis en usage pour une solution d'ammoniaque riche à 26 pour 100, il se produit une couleur rouge qui est plus permanente, et ne disparaît complètement qu'après des heures ou même des jours.

En pareil cas, c'est-à-dire après la disparition complète de la couleur, l'addition des acides ne produit aucun changement. Si l'acide est ajouté avant l'affaiblissement complet de la couleur, elle devient beaucoup plus brillante.

Lorsqu'on ajoute de la phénolphtaléine à une dissolution de soude très faible la nuance rouge produite semble être indéfiniment permanente ; mais avec l'ammoniaque

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1877, p. 322.
(2) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 17, p. 592.
(3) *Chemical News*, t. 47, p. 125, 135, 184.
(4) 1885, p. 43, et *Chemical News*, t. 51, p. 160.

même faible, elle s'évanouit ou plus tôt ou plus tard, l'intervalle entre le mélange des solutions et la disparition de la couleur dépendant de plusieurs facteurs, tels que la dilution, la température et la force de l'indicateur.

Il y a par conséquent d'importantes différences entre l'action de la soude et celle de l'ammoniaque sur la phénolphtaléine. Si l'on ajoute une solution titrée d'ammoniaque à une quantité mesurée d'une solution titrée d'acide hydrochlorique contenant quelques gouttes de l'indicateur, il faut employer une proportion plus grande de l'ammoniaque que la proportion théorique pour donner au mélange une couleur rouge permanente. Cependant si l'on augmente la proportion d'indicateur employée ou si l'on fait refroidir les solutions, la couleur peut être obtenue par le nombre équivalent de centimètres cubes d'ammoniaque ou à très peu près.

On peut obtenir un résultat semblable en ajoutant la solution de soude à une solution contenant, en même temps qu'un acide minéral libre, un peu d'un sel ammoniacal et l'indicateur. L'effet de la température a été déterminé par les expériences suivantes :

J'ai préparé des solutions demi-normales d'acide hydrochlorique et d'hydroxyde de sodium et une solution de chlorure d'ammonium contenant 100 grammes dans un litre. J'ai pris alors 25 centimètres cubes de l'acide, 10 centimètres cubes de chlorure d'ammonium, 65 centimètres cubes d'eau et quelques gouttes de l'indicateur. A ce mélange on a ajouté un peu moins de 25 centimètres cubes de l'hydroxyde de sodium, le tout a été refroidi à une température voulue et alors on a versé plus d'hydroxyde de sodium pour produire la coloration. Les résultats obtenus à des températures diverses sont donnés dans cette table.

Température.	Cent. cub. $\frac{n}{2}$ Na O H
6.5	26.2
13.5	27
22.5	27.6
30	28.1
38	28.7
49.5	29.9
62	31
69.1	32
76	32.8

La réaction finale n'a été, dans aucun cas, aussi nette que dans un titrage entre l'acide et l'alcali seuls ; aussi les résultats sont uniquement des approximations.

On observe quelque chose d'analogue dans les expériences dont on va parler, et où se découvrent nettement les effets d'un excès de chlorure d'ammonium.

Ici j'ai fait usage des solutions normales d'acide hydrochlorique d'hydroxyde de sodium et de chlorure d'ammonium, et pour chaque expérience j'ai pris 25 centimètres cubes de l'acide, une quantité définie de chlorure d'ammonium, et j'ai ajouté assez d'eau pour faire 100 centimètres cubes. Dans tous les mélanges on a ajouté 1 centimètre cube de solution à un dixième pour cent de phénolphtaléine et ensuite de la soude caustique au moyen de la burette jusqu'à coloration.

La solution a été mise dans la capsule à la température de 0° centigrade et introduite dans la burette en conservant cette température aussi voisine que possible. Les expériences ont été répétées trois fois pour chaque mélange et elles ont donné des résultats parfaitement concordants, la fin des réactions ayant été tout à fait nette et satisfaisante. Voici, dans la table ci-dessous, la moyenne des résultats des trois expériences :

	H Cl Cent. cubes.	NH^4Cl Cent. cubes.	H^2O Cent. cubes.	Na O H Cent. cubes.
1	25	5	70	25
2	25	10	65	25.08
3	25	15	60	25.20
4	25	25	50	25.28
5	25	30	45	25.37
6	25	50	25	25.68

Ces expériences montrent clairement qu'à une température suffisamment basse, l'action troublante de petites proportions des sels d'ammonium est très légère. Elles montrent aussi le degré d'accroissement du trouble avec l'augmentation des quantités du chlorure d'ammonium.

A une température de 20° centigrades j'ai obtenu, pour les mêmes solutions, les résultats suivants :

	HCl Cent. cubes.	NH^4Cl Cent. cubes.	H^2O Cent. cubes.	$NaOH$ Cent. cubes.
1................	25	5	70	25.22
2................	25	10	65	25.38
3................	25	15	60	25.61
4................	25	20	55	25.82
5................	25	25	50	25.98

Ici nous trouvons des différences dans la proportion d'alcali nécessaire variant entre 0.2 centimètres cubes pour la solution la plus faible et 1 centimètre cube pour celle qui contient 25 centimètres cubes de chlorure d'ammonium, ce qui s'élève à une erreur de 4 pour 100.

Dans tous les cas cette erreur est assez grande pour ne pouvoir être négligée dans aucun travail pratique d'aucun genre. Toutefois en employant une plus grande proportion de l'indicateur, l'erreur peut être presque entièrement corrigée, comme le montrent les épreuves.

Ici j'ai employé 25 centimètres cubes d'acide et 5 centimètres cubes de la solution de chlorure d'ammonium à la température de 20° centigrades.

	Indicateur. Cent. cubes.	$NaOH$ nécessaire.
1........................	2	25.12
2........................	4	25.02
3........................	6	25.00

En faisant usage de plus grandes proportions d'indicateur on obtient la réaction finale avec une netteté satisfaisante. Dans une autre série d'expériences on a versé l'ammoniaque dans la solution contenant l'acide hydrochlorique et des proportions diverses de phénolphtaléine. Lorsqu'on a pris seulement quelques gouttes de cette substance, la fin de la réaction n'a pu être observée avec précision; avec de plus grandes quantités la réaction a été plus nette, mais le devint tout à fait seulement après l'addition d'un excès d'alcali.

	Indicateur. Cent. cubes.	$NaOH$
1........................	5	25.57
2........................	10	25.28

En présence de l'alcool la réaction a été toujours moins distincte qu'avec l'eau, et il a fallu plus d'alcali pour la déterminer.

Les résultats ci-dessus paraissent indiquer une combinaison de l'ammoniaque avec la phénolphtaléine, formant, jusqu'à un certain point, un composé incolore, et de plus en produisant un autre coloré, comme le fait la soude hydratée; d'ailleurs ce composé incolore est produit plus rapidement selon l'élévation de la température et la plus grande richesse de l'ammoniaque.

Dans mon précédent mémoire j'ai exprimé l'opinion, rappelée ci-dessus, que la phénol-di-imido-phtaléine découverte par Baeyer est le composé qui prend ici naissance et expliqué de cette manière la réaction spéciale.

Les expériences rapportées ci-après semblent confirmer pleinement cette manière de voir. Baeyer a établi (1) que la phénolphtaléine et la solution aqueuse d'ammoniaque

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 11, p. 1297.

chauffées à 160°-170° en tubes scellés, pendant quelques heures, réagissent l'une pure, l'autre de cette manière :



$$C^{20}H^{14}O^{4} + 2\ Az\,H^{3} = C^{20}H^{16}Az^{2}O^{2} + 2\ H^{2}O.$$

La phénol-di-imido-phtaléine est un composé incolore soluble dans les alcalis sans produire de couleur, mais qui se dissout dans les acides à une haute température avec formation de phénolphtaléine et d'un sel ammoniacal.



$$C^{20}H^{16}Az^{2}O^{2} + 2\ H^{2}O + 2\ H\,Cl = C^{20}H^{14}O^{4} + 2\ Az\,H^{4}\,Cl.$$

J'ai préparé ce produit à l'aide des méthodes suivantes :

1. Trois grammes de phénolphtaléine et 30 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée ont été chauffés pendant trois heures dans un tube scellé à 160° centigrades. Après cela on ouvrit le tube et son contenu fut neutralisé par l'acide hydrochlorique. On vit se précipiter une masse gommeuse, dont on opéra le lavage soigneusement avec de l'eau et ensuite la dissolution dans l'alcool à 90 centièmes. La solution après filtration au travers de charbon d'os fut évaporée à siccité. Le résidu fut ensuite mis en dissolution dans un mélange à parties égales de benzine et d'alcool. On laissa évaporer la solution spontanément et elle laissa un résidu qui fut chauffé à 120° centigrades pour éliminer complètement toutes traces du dissolvant. Le produit fourni par ces moyens est une masse incolore de petits cristaux en belles aiguilles allongées.

2. Dix grammes de phénolphtaléine ont été traités par 200 centimètres cubes d'une forte solution d'ammoniaque dans un flacon entretenu à la chaleur du bain-marie pendant quinze heures ; au bout de ce temps la solution a été neutralisée par l'acide hydrochlorique ; il s'est formé une masse gommeuse insoluble comme dans 1, elle a été traitée de la même manière.

3. Dix grammes de phenolphtaléine ont été dissous dans 200 centimètres cubes de solution aqueuse concentrée d'ammoniaque, à 26 pour 100, à la température ordinaire de la salle. La couleur formée d'abord disparaît en quatre jours sans aucune application de la chaleur. J'ai ensuite neutralisé par l'acide hydrochlorique et obtenu le même produit que ci-dessus ; on l'a traité de la même manière.

Les trois substances ainsi obtenues m'ont paru tout à fait similaires et ont passé au rouge quand on les a chauffées modérément dans une capsule en porcelaine ; elles sont entrés finalement en fusion à une plus haute température. Elles se dissolvent dans l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse sans produire de coloration. Lorsqu'on les chauffe à 110° centigrades avec l'acide hydrochlorique, elles forment du chlorure d'ammonium et de la phénolphtaléine comme l'ont montré diverses épreuves. Elles se dissolvent toutes dans l'acide nitrique fort, avec une couleur jaune prononcée, mais disparaissant par l'addition de l'alcali.

Ainsi donc la phénol-di-imido-phtaléine paraît évidemment se former à la température ordinaire aussi bien qu'en vases scellés à 160°, quoique la préparation d'une grande quantité de cette substance à une température plus basse exige un laps de temps beaucoup plus long.

La combinaison entre l'alcali libre et la trace dont on fait usage comme indicateur dans un titrage pratique n'exigerait pas plus d'un temps très court à la température ordinaire.

La rapidité de la mise en liberté de l'ammoniaque d'un sel ammoniacal par l'alcali fixe dépend de la température et par conséquent le trouble peu appréciable de la réaction avec les solutions mélangées dans les expériences précédentes s'est produit à une basse température. L'addition d'hydroxyde de sodium paraît aider à la réaction dans la solution d'ammoniaque ainsi que le montrent les expériences dans lesquelles j'ai ajouté la phénolphtaléine à la solution d'ammoniaque et ensuite l'hydroxyde de sodium au moyen de la burette.

Avec les solutions demi-normales, la couleur est dissipée en une demi-heure, lorsqu'on mêle 25 centimètres cubes d'hydroxyde de sodium, 20 centimètres cubes

d'ammoniaque et 0.2 centimètres cubes de l'indicateur. Des résultats semblables ont été obtenus avec d'autres solutions.

Les expériences décrites dans ce qui précède montrent la possibilité d'employer la phénolphtaléine avec l'ammoniaque en prenant certaines précautions, et en outre elles font comprendre pourquoi la manière d'agir de cet alcali n'a pas été reconnue plus tôt.

En opérant à une basse température avec une proportion de l'indicateur suffisamment grande, on a vu combien il est facile d'obtenir des résultats précis ; cependant comme nous avons à notre disposition d'autres bons indicateurs, il peut ne jamais sembler nécessaire d'avoir recours à ces précautions.

Depuis l'introduction de la phénolphtaléine comme indicateur dans l'analyse, il s'est passé un certain temps avant la réalisation de son extrême sensibilité, et sans aucun doute on en a versé dans telle solution plus qu'on ne le juge nécessaire à présent. Dans ces circonstances, la différence de manière d'agir, entre la soude et l'ammoniaque ne pouvait être bien remarquée et il restait, pour les derniers observateurs faisant usage d'une proportion moindre du réactif, à découvrir la cause d'irrégularité.

Je suis grandement redevable à mon préparateur, M. Vowers, pour la part qu'il a prise aux expériences dont on a lu les détails.

Sur la formation des incrustations dans les chaudières marines.

Par V. Lewes.

(*Chemical News*, 17 mai 1889.)

La présence de l'hydrate de magnésie dans les dépôts des chaudières a donné naissance à plusieurs théories relativement à son mode de formation, et l'une des mieux acceptées est celle dont la base est la décomposition mutuelle de l'eau et du chlorure de magnésium donnant lieu à de l'hydrate de magnésie et de l'acide hydrochlorique, action dont la rapidité est augmentée par la présence du fer métallique.

Lorsqu'on fait évaporer l'eau de mer en présence d'une grande surface de fer métallique, on ne peut découvrir trace de chlorure dans le produit distillé jusqu'au moment où les quatre cinquièmes de la solution ont passé à la distillation et, d'un autre côté, l'eau de mer évaporée seule peut être amenée presque à siccité sans aucune décomposition.

Il n'y a, par conséquent, aucun doute sur l'existence de cette décomposition dans les chaudières marines à une haute température et sous pression, mais seulement dans de très petites proportions, une partie du dépôt d'hydrate de magnésie formé étant due à la décomposition de la trace de carbonate de magnésie déposée de l'eau, en premier lieu, au contact des tubes chauffés en même temps que la formation de la masse principale de l'hydrate de magnésie existant est expliquée par les expériences suivantes :

Un échantillon de carbonate récemment précipité, puis soigneusement lavé, a été tenu en ébullition pendant plusieurs heures avec une solution étendue de chlorure de magnésium en conduisant la vapeur au travers d'eau de baryte. Au bout d'un quart d'heure, du dioxyde de carbone (gaz acide carbonique) se dégagea franchement et donna un précipité dense; en même temps, à la fin de l'opération, la solution contenue dans le flacon renfermait une grande proportion de calcium à l'état de chlorure de calcium, et le précipité subsistant était pour la plus grande partie de l'hydrate magnésique.

On répéta cette expérience une seconde fois en faisant usage d'eau de mer au lieu de la solution de chlorure de magnésium, dont nous venons de parler, exactement avec le même résultat.

Dans cette réaction, capable de se produire au sein des chaudières, le chlorure de magnésium et le carbonate de chaux agissent mutuellement, produisent le chlorure de calcium soluble, et l'oxyde magnésique, dont l'union avec l'eau forme l''hydrate dont le dépôt a lieu, et l'acide CO^2 dioxyde de carbone se dégage.

Ces faits expliquent plusieurs points laissés de côté par la théorie précédente ; par exemple, le fait de l'absence du carbonate calcique dans les dépôts de chaudières marines ou de sa très petite proportion s'il en existe, et cet autre fait de la non-existence du chlorure de fer dans l'eau des chaudières, chlorure dont on devrait trouver des quantités appréciables si la moindre corrosion ou éraillure était due à l'action d'acide hydrochlorique libre.

Dans un grand nombre d'analyses des dépôts de chaudières, il n'est pas fait mention d'hydrate de magnésie, mais de proportions considérables de carbonate de magnésie, dont la formation doit résulter naturellement de l'absorption du dioxyde de carbone par l'hydrate de magnésie pendant une exposition d'un certain temps à l'air.

Le chlorure de sodium, le chlorure de magnésium ni le sulfate ne se présentent pas comme constituants ordinaires des dépôts écailleux des chaudières ; mais dans les cas de grosses incrustations, on trouve dans ces dépôts des cavités remplies de cristaux microscopiques de ces sels entrés peu à peu dans ces cavités par infiltration où ils ont été déposés par suite de l'évaporation du liquide.

Dans un certain nombre de dépôts, la méthode de formation de l'incrustation peut être clairement retracée et donne des vues du changement chimique produit dans ces dépôts à la suite de leur formation.

Un échantillon d'une incrustation attachée à un tube coupé dans la chaudière du *Cygne blanc* de H. M. S., après une station de trois années dans les mers de l'Inde orientale, et qui avait rempli entièrement les vides entre le tube et les parties inaccessibles de la chaudière, montra, dans une section nettement coupée, les deux formes distinctes à observer dans le dépôt. Sur les parois des tubes, un dépôt cristallin de structure fibreuse, dure, et en même temps un dépôt de nature plus douce avait comblé les vides entre ses couches parfaitement cristallines ; il était doux et peu consistant à l'extérieur, mais semblable à de l'albâtre dans l'intérieur où il n'avait pu prendre le contact de l'air.

Une partie du dépôt cristallin prise à la surface extérieure du dépôt sur le tube, soigneusement débarrassée de toute parcelle de la substance la moins cristalline, a donné par analyse :

Sulfate de chaux	93.90
Silice	5.16
Chlorure de sodium	0.27
Humidité	0.67
	100.00

La silice était évidemment un sable fin provenant par entraînement du terrain au réservoir d'eau, l'humidité vient très probablement de l'air, et de la sorte cette couche cristalline était pratiquement du sulfate calcique pur.

La portion extérieure, douce, du second dépôt, évidemment formée par l'action de l'air a de même été soumise à l'analyse ; elle a donné :

Sulfate de chaux	89.33
Silice	0.52
Carbonate de magnésie	6.49
Eau	3.66
	100.00

De son côté, la partie intérieure sous la surface où la précédente avait été formée, choisie de manière à ne contenir ni cavités ni boursouflures, a donné :

Sulfate de chaux	84.27
Hydrate de magnésie	7.04
Silice	1.94
Oxydes de fer et alumine	1.10
Eau	5.65
	100.00

D'ailleurs, une portion contenant une cavité pleine de cristaux microscopiques a donné :

Sulfate de chaux	46.06
Chlorure de sodium	38.66
Hydrate de magnésie	4.16
Silice	1.09
Oxydes de fer et d'alumine	0.65
Eau	9.38
	100.00

La dualité de nature de l'incrustation était même encore plus marquée dans un échantillon de dépôt compact trouvé au fond des chaudières du *Northumberland* de H. M. S., et dont nous avons pu être mis en possession durant un radoubage complet; ce dépôt avait été formé probablement pendant trois à six années, période de son séjour à peu près continuel dans la Manche. Les chaudières avaient fonctionné à une pression d'environ 65 livres, et les tubes condenseurs étaient entièrement usés. La partie cristalline dure a donné :

Sulfate de chaux	91.31
Hydrate de magnésie	1.77
Chlorure de sodium	1.39
Oxydes de fer et alumine	0.12
Humidité	5.41
	100.00

En même temps, l'augmentation de l'hydrate de magnésie était très marquée dans la partie non cristalline.

Sulfate de chaux	79.76
Hydrate de magnésie	5.02
Chlorure de sodium	4.29
Carbonate de chaux	0.97
Oxydes de fer et alumine	0.52
Silice	1.10
Humidité	8.34
	100.00

Les croûtes cristallines de sulfate de chaux sont toujours plus épaisses et plus pures et, pour cette raison, plus dures au contact des tubes ou plaques des chaudières où elles ont été le plus chauffées; cependant, on trouve aussi de ces couches transversalement dans les dépôts, en beaucoup de cas, sous la forme nodulaire; à mon avis, cela tend à prouver qu'après la formation du dépôt en masse au fond des chaudières, le sulfate de chaux, préalablement déposé en petits cristaux denses, s'enfonce au travers des parties légères et forme d'abord une couche mince, puis éventuellement une couche épaisse. Par suite de la continuité du chauffage sous pression, il change sa forme cristalline; en dégageant son humidité, il devient « anhydrite »; en même temps, le dépôt dont nous venons de parler devient de plus en plus épais; de plus, la cristallisation du sulfate calcique se développe, des morceaux de l'écaille pierreuse ou d'autres substances étrangères existant dans la masse cristallisent en formant des noyaux autour de l' « anhydrite ». Les parties les plus légères consistent en hydrate de magnésie avec traces de carbonate calcique se logeant dans les vides encore subsistants et complétant le dépôt.

Ces dépôts peuvent être choisis comme un exemple typique des incrustations formées par l'eau de mer dans les chaudières marines, et, comme nous l'avons fait observer plus haut, le mélange d'eau de rivière pure se borne à modifier ses caractères par l'augmentation du carbonate de chaux et de l'hydrate de magnésie reconnus.

Lors d'un emploi exclusif de l'eau distillée, il se forme une couche légère consistant pratiquement en matière organique seule, tandis que si, à un moment quelconque, une interruption dans la bonne marche de l'appareil distillatoire entraîne un mélange de

l'eau distillée avec l'eau de mer, il se forme une écaille mince et très dure de sulfate de chaux. Une incrustation de ce genre a donné par l'analyse :

Sulfate de chaux	90.84
Hydrate de magnésie	0.75
Chlorure de sodium	1.41
Silice	0.85
Carbonate de cuivre	1.11
Oxydes de fer et alumine	0.24
Matière organique	2.96
Humidité	1.84
	100.00

Cette écaille offre un grand intérêt par suite de la présence du carbonate de cuivre parmi ses constituants. Fait parfaitement connu, l'eau distillée possède une action dissolvante des métaux très supérieure à celle de l'eau tenant des sels en dissolution; il est donc facile de comprendre l'attaque du bronze et des tubes en cuivre ou d'autres pièces inférieures par l'eau distillée provenant de la surface des condenseurs, et ensuite les dépôts de cuivre sur les tubes de la chaudière, en petites proportions toutefois; et il est intéressant de noter la provenance des taches vertes dues à la présence du cuivre toutes situées à la face inférieure de l'écaille, c'est-à-dire au contact du métal des tubes de la chaudière; elle prouve la vérité de la supposition des formations du dépôt suivant toute probabilité, dans l'eau même de la chaudière, et d'une action galvanique locale au contact du fer, action tendant à produire des éraillures.

Une écaille de ce genre n'est pas très épaisse, en principe; dans le cas dont nous parlons, elle a été mesurée et atteignait seulement un soixantième de pouce d'épaisseur dans les tubes, et trois soixantièmes sur la couronne du foyer.

L'importance d'empêcher l'incrustation des chaudières et, par suite les pertes énormes de charbon et les dégâts qui en résultent, n'a pas été sans influence sur l'esprit des inventeurs, et l'on a de temps en temps breveté dans ce but depuis les pelures de pommes de terre jusqu'aux agents chimiques les plus complexes; mais tous ont plus ou moins manqué d'effet sur les chaudières marines, soit pour avoir conservé de l'action sur le métal des plaques ou, d'un autre côté, pour avoir causé la formation d'une énorme masse de dépôt mou. Celui-ci, malgré la facilité du nettoyage dans les parties de la chaudière restées accessibles et leur emploi seulement par intermittence même dans une chaudière marine fonctionnant continuellement, obstrue rapidement les intervalles entre les tubes et ne tarde pas à produire un état de choses pire encore que celui des chaudières où on ne l'introduit pas.

Par ces raisons, aucun traitement de l'eau de mer dans les chaudières marines elles-mêmes n'est praticable et, par suite de la haute pression, les chaudières tubulaires doivent être alimentées, soit avec l'eau des condenseurs en complétant la masse nécessaire avec de l'eau distillée, dont la préparation est ordinaire aujourd'hui, ou bien en augmentant la proportion de l'eau de condensation avec de l'eau de mer préparée spécialement pour cet objet dans un appareil séparé avant de l'introduire dans les chaudières.

C'est sur cette dernière méthode que je désire appeler vivement l'attention en raison de la puissante action dissolvante à l'égard de l'eau distillée des métaux et du prix de revient de cette eau, objections tout à fait capitales contre son emploi, en même temps que l'interruption constante nécessitée par les érosions de l'appareil à eau distillée entraîne finalement le mélange de l'eau de mer avec l'eau de condensation et la formation des écailles dans les chaudières.

D'après les données présentées plus haut, et d'après les conditions dans lequelles se forment les incrustations, il est évident, pour l'eau tenue en ébullition sous une pression de 70 livres, que la totalité du sulfate calcaire et des carbonates de chaux et de magnésie sera séparée. En chauffant l'eau sous une pression égale pendant une heure

dans un vase auxiliaire, j'ai prouvé expérimentalement la possibilité d'employer cette eau dans la chaudière marine sans production d'un dépôt nouveau.

Toutefois, les dépenses de ce procédé doivent comprendre une chaudière résistante pour supporter la pression nécessaire, et cela d'autant plus que les dépôts formés dans le vase auxiliaire seront de la même espèce que dans les anciennes chaudières marines et nécessiteront de fréquents arrêts pour les nettoyer; en raison de l'adhérence et du durcissement du sulfate de chaux, un simple lavage ne les nettoierait pas. Dans la méthode de traitement de l'eau de mer que je viens proposer, nous devons prendre avantage des moyens chimiques et mécaniques pour la séparation de tous les sels en dissolution de nature à produire les dépôts.

Parmi tous les anti-incrustateurs les plus efficaces, le carbonate de soude joue le rôle le plus important. En réalité, plusieurs articles de cette classe les plus connus et les plus employés pour purifier l'eau des chaudières sont uniquement de la soude déguisée par telle ou telle matière colorante à bas prix, vendue à un prix très élevé, et ils agissent en transformant le sulfate calcaire en carbonate de chaux. Le sulfate de soude, sel à peu près soluble au degré du chlorure de sodium lui-même, prenant en même temps naissance, et le carbonate de chaux se précipitant sous la forme d'une poussière douce à cause de l'absence du sulfate de chaux mis hors d'état de la durcir, on peut aisément en obtenir la séparation.

De temps en temps, l'emploi du carbonate de soude dans les chaudières marines a été réclamé, mais la dépense sérieuse objectée contre son emploi repose sur la formation d'un épais précipité des sels de magnésium changés en carbonates, à moins de pouvoir consacrer plusieurs semaines au dépôt du précipité devenu pendant ce temps une masse dure, mais par suite un dépôt d'espèce désavantageuse.

En vue de séparer la totalité des sels de calcium et de magnésium existants, il peut suffire de porter l'eau de mer au point d'ébullition avec la proportion stricte de solution de soude, et après séparation du précipité formé, l'eau de mer ne conserve rien en sus du chlorure de sodium et du sulfate de soude, tous deux assez solubles pour ne laisser aucune crainte de dépôt, à moins de concentration du liquide à la densité 1,2 degré de concentration, dont on n'approche jamais dans une chaudière marine, même lorsqu'on a employé l'eau de mer sans mélange avec les eaux de condensation, excepté dans certaines circonstances aussi rares que possible.

L'eau de mer, traitée comme je le propose, aurait une densité de 1.026, environ 1/32 du salinomètre et devrait être mêlée avec l'eau du condenseur; et dans les conditions ordinairement suivies, cette densité serait réduite à 1.002. De la sorte, plusieurs tonnes d'eau récemment préparées pourraient être quotidiennement introduites dans la chaudière, et il se passerait plusieurs mois avant d'arriver au degré de concentration inadmissible; de temps en temps, un vidage de la chaudière, quand le navire serait dans un port, constituerait tout le nécessaire pour éliminer entièrement la question de densités.

Le mélange de l'eau du condenseur et de l'eau de mer traitée serait de beaucoup préférable à l'emploi dans les chaudières marines de l'eau du condenseur et de l'eau distillée, l'action de cette eau distillée sur les plaques métalliques étant mise hors de cause par la présence de la matière saline en dissolution, et, en même temps, le prix de revient serait le cas de celui de l'eau distillée par les moyens actuels.

Examen de l'eau d'alimentation pour les générateurs de vapeur.

Par Th. Bruce-Warren.

(*Chemical News*, 3 mai 1889.)

Bien que l'eau destinée à toute industrie spéciale puisse demander des méthodes de traitement particulières pour être mise dans l'état le plus convenable pour certaines

fabrications, on n'a pas la même latitude lorsqu'il s'agit d'alimenter une chaudière. Dans ce cas, les points principaux auxquels on doit s'attacher sont d'empêcher toute formation de dépôts et toute corrosion. Le dépôt formé par les carbonates de chaux et de magnésie peut être évité par le procédé ordinaire d'adoucissement de l'eau au moyen de la chaux. Le sulfate de chaux ne peut pas être prévenu de la même manière ; mais en employant de la soude caustique en même temps que la chaux, sa séparation peut être complète.

La corrosion résulte de la mise en liberté d'acide hydrochlorique du chlorure de magnésium et elle est tout à fait aussi sérieuse que la formation des dépôts. Le chlorure de magnésium ne peut pas exister en nature dans l'eau ; mais nous ne pouvons être assurés de ne pas produire, en chauffant un sel magnésien soluble avec un chlorure soluble, une réaction d'où résulte sa formation.

On attache une grande importance à la dureté de l'eau ; mais si l'excessive dureté résulte des sels de chaux et de magnésie franchement solubles et incapables de produire des dépôts ou de l'érosion, nous sommes, à mon avis, peu fondés à condamner cette eau comme aliment des chaudières lorsque nous n'avons pas le choix d'un aliment d'eau appartenant à un type plus pur à moins d'une grande dépense.

En supposant mise à notre disposition une eau donnant un grand poids de sels solubles exempts de chlorure de magnésium et de sulfate de chaux, il serait intéressant de savoir où s'élève l'extraconsommation de charbon nécessaire pour maintenir en solution une grande quantité de matières solubles.

A ma connaissance, le sujet n'a été traité par aucun auteur parlant de l'analyse de l'eau ; mais pour un manufacturier la capacité pour la chaleur de son eau d'alimentation, lorsqu'elle est concentrée par le dégagement de la vapeur, est d'une très grande importance. Nous le savons, les solutions salines concentrées ont un point d'ébullition grandement élevé au-dessus de 100° centigrades de la vapeur en dégagement est 100°. En admettant le principe de la conservation de l'énergie, il doit y avoir une consommation de chaleur non transformée, dans ce cas, en forme dynamique de travail par la machine.

Sans aucune espèce de doute, c'est un simple problème de physique chimique. Le fait simple de la dissolution d'une substance est une absorption d'énergie, de même la recristallisation en est une autre. Il ne s'ensuit pas que l'énergie totale, en toute circonstance, soit additive ; mais en établissant une balance relative à la consommation du charbon, nous ne pouvons facilement venir à la conclusion de ne subir aucune perte. Plus la température est élevée au-dessus du degré nécessaire à la dissolution, moindre est la perte relativement, mais par le refroidissement, nous ne pouvons probablement pas recouvrer l'énergie totale développée par la combustion du charbon.

Dans l'examen d'une eau pour les générateurs de vapeur, la dureté temporaire est d'une grande importance parce qu'elle nous fournit les données pour calculer approximativement la quantité de chaux nécessaire afin d'éliminer l'acide carbonique de manière à rendre insolubles les carbonatés de chaux et de magnésie. D'après le professeur Frankland, une once de chaux pour 700 gallons d'eau (1) par chaque degré de dureté fait, *approximativement*, tout ce que la chaux peut accomplir, et économiquement. La chaux, c'est parfaitement exact, peut précipiter la plupart des sels de magnésie ; mais dans la pratique, elle est d'un emploi désagréable et gênant.

Il vaut mieux atteindre le même but au moyen de l'hydrate ou du carbonate de soude ; l'hydrate peut être employé avec la chaux en une seule opération : le carbonate si l'on en fait usage doit être introduit après l'action accomplie de la chaux et de l'eau. Nous pouvons ainsi nous assurer de l'élimination du chlorure de magnésium. Le résidu de l'eau est soigneusement chauffé dans une capsule en platine à 127° ou 130°, couverte d'un verre de montre humecté avec un peu de solution de nitrate d'argent acidifié, laquelle devient rapidement trouble s'il se dégage la moindre trace d'acide hydrochlo-

(1) La valeur du gallon est de 4 litres 543.

rique. Il faut ajouter de la soude dans l'eau, tant que l'on n'est pas arrivé à la cessation de ce trouble.

L'évaluation des chlorures peut être faite à la manière ordinaire pour l'eau dure, ou adoucie. On fait évaporer à siccité une quantité d'eau mesurée, dont on fait chauffer le résidu pendant un certain temps à 127°-130°. On le fait ensuite dissoudre et on mesure le chlore de nouveau. La perte de chlore montrera si le chlorure de magnésium n'a pas été totalement éliminé; si les chlorures de calcium et de magnésium ont été séparés, le résidu sec présentera une bien moins grande tendance hygroscopique.

C'est une question importante d'être en état de déterminer promptement combien de chaux ou de soude ont été ajoutées en excès. On colore une quantité d'eau mesurée après adoucissement, au moyen de quelques gouttes de phénolphtaléine, l'eau dure est alors ajoutée jusqu'à ce que la couleur disparaisse nettement; l'acide carbonique libre est absorbé tant que la chaux ou la soude restent en excès, et par conséquent ne cause pas de méprise dans la réaction de la couleur.

Sur le composé $C^{21}Cl^{26}$.

Par E. Smith et H. Keller.

En 1876, l'un de nous (S.) a décrit (1) un composé formé seulement de carbone et de chlore obtenu par chloration à épuisement du toluène exposé à la lumière solaire, d'abord à la température d'ébullition, puis à froid; plusieurs analyses du produit purifié donnaient 21.40 pour 100 de carbone et 78.60 de chlore. Le seul dissolvant employé à cette époque était le chloroforme, et de sa dissolution on avait obtenu des cristaux mesurant un demi-pouce en longueur et un quart de pouce en largeur. La forme était en apparence orthorhombique. Le point de fusion, pris après chacune des séries de recristallisations, restait constant à 152-153° centigrades. A cet intéressant dérivé, l'on avait attribué la formule improbable $C^{21}Cl^{26}$.

L'hydrogène naissant agissait difficilement sur lui. Après une exposition de deux mois à l'influence du zinc et de l'acide sulfurique, il était à peine modifié. Tout au plus, une analyse avait-elle donné :

C.	21.69
H.	1.00
Cl.	77.76
	100.45

On n'avait rien fait de plus avec ce composé jusqu'il y a environ cinq ans. Alors une certaine quantité du produit fut traitée dans un tube scellé avec un excès d'aniline (2). Par ce traitement, il se forme une base fusible à 20° centigrades; on fit l'analyse de son sel hydrochlorique.

Les cristaux du composé primitif avaient été préservés pendant douze ans de toute atteinte, de toute altération visible, et il a été naturel d'éprouver de la surprise en faisant fondre un peu du composé de le trouver fusible à 101° centigrades. Ce point de fusion restait constant même après une recristallisation au moyen du chloroforme pur. En chauffant une partie du composé dans un tube à essais, nous observâmes un dégagement de gaz acide hydrochlorique.

Une combustion donna 22.8 pour 100 de carbone et 2.2 pour 100 d'hydrogène.

Une détermination de la densité de vapeur fut faite; mais, en raison d'une décomposition évidente, nous ne donnons aucune confiance au résultat.

Nous avions observé toutes précautions dans la combustion, en vue d'obtenir le pourcentage exact de l'hydrogène, et celui dont nous venons de donner les chiffres indique

---

(1) Dissertation, Gœttingue, 1876 (*Amer. Phil. Soc.*, t. 17, p. 29).
(2) *Amer. Chem. Journ.*, t. 1, p. 150.

au plus un léger changement de la constitution primitive. Nous continuons en ce moment notre étude en vue d'obtenir le chlorure de carbone, et nous donnerons une attention spéciale à l'établissement de sa formule moléculaire et à l'examen de plusieurs de ses dérivés. Par suite, nous prions ceux qui peuvent avoir eu l'idée d'étudier ce composé de retarder leur travail et de nous laisser le champ libre au moins pendant quelques mois.

Évaluation du tannin dans le thé.

Par J. Tsawoo White.

Étude faite au laboratoire de l'examinateur chimique gouvernemental.

(*Chemical News*, 31 mai 1889.)

On a proposé des méthodes si nombreuses et si diverses pour l'évaluation du tannin que, dans l'essai de plusieurs échantillons de cachou, ou catéchu, il nous devint important et nécessaire de faire choix d'une méthode spéciale. Par conséquent, nous jugeâmes nécessaire d'étudier expéritalement une méthode ancienne ou nouvelle.

En cherchant dans l'ensemble une substance de nature à servir de type, nous nous laissâmes aller à une espèce de thé connue dans le commerce sous le nom de *Assam Pekoe Souchong.*

Nous commençâmes, pour déterminer le tannin dans ce thé, par la méthode de Lowenthal, dont on parle comme de la meilleure. Admettant avec Rochleder l'identité du tannin de thé avec l'acide quercitannique et faisant usage pour cet acide du facteur Neubauer et Oser, nous obtînmes 11.9 pour 100 de tannin. Toutefois, je dois le dire, la réaction finale n'a pas été parfaitement distincte au moins pour mes yeux.

J'avais employé dans toutes les expériences une solution à 4 grammes par litre : on la préparait en faisant bouillir 2 grammes de thé avec un peu moins de 500 centimètres cubes d'eau ; pendant une heure on laissait refroidir, on ajoutait l'eau nécessaire pour mettre à 500 et on filtrait.

J'essayai alors la précipitation du tannin au moyen d'une solution titrée d'acétate de plomb acidifiée. On employait un excès d'acétate de plomb et on déterminait cet excès dans le liquide filtré. D'ailleurs la composition du précipité de plomb étant inconnue, on ne pouvait obtenir de résultats utiles par ces expériences ; on avait ajouté de l'acide acétique pour retenir l'acide gallique. Cependant une solution contenant assez d'acide acétique pour conserver une solution à 4 grammes par litre d'acide gallique pendant les premiers moments, laissa déposer un précipité après avoir été abandonnée au repos pendant plusieurs heures.

Mon essai le plus récent a été fait avec l'acétate de zinc ammoniacal, réactif si caractéristique et par conséquent si plein de promesses, un réactif employé par Barbieri Carpene et Terreil.

On prépare d'abord une solution contenant 100 grammes ZnO par litre, par l'addition d'ammoniaque à l'acétate de zinc ; il se présente un moment où le précipité formé par les premières parties est presque entièrement redissous par les dernières. Alors on ajoute 100 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée, puis on étend de l'eau à 1 litre. Cette addition d'eau fait reparaître un peu de précipité.

Au lieu de faire dissoudre le tannate de zinc dans l'acide sulfurique et de l'oxyde par le $KMnO^4$, on a fait sécher le précipité à 100° centigrades, puis on a calculé le tannin d'après la matière organique.

J'ai vu feu le docteur Romanis employer cette méthode : j'ignore si elle a été mise en pratique par d'autres.

Le tannate de zinc est soluble dans 14,600 parties d'eau à + 21° centigrades, il est encore moins soluble dans l'eau chaude ; une expérience unique a donné sa solubilité de 1 dans 60,500 parties d'eau à 90° centigrades.

100 centimètres cubes de la solution de thé sont précipités à froid par 10 centimètres cubes de la solution de zinc ; on a laissé au repos pendant une heure ou deux, puis filtré et lavé avec de l'eau chaude. En faisant bouillir ou en laissant au repos pendant longtemps, il se forme une croûte adhérente de ZnO, sur les parois de la capsule, d'où il est difficile de la détacher.

Pour éviter les ennuis et l'usage souvent nuisible du filtre en papier taré nous avons adopté la méthode suivante :

Après le lavage, la masse du précipité non séché peut être aisément détachée des plis du filtre : lorsqu'il est séché, le précipité reste adhérent au papier, le tannin est déterminé dans leur ensemble. Puis le reste du tannate est porté au rouge, et, en considérant le précipité comme homogène, le tannin total peut être calculé aisément.

Il y a réel avantage à employer les filtres en papier traité par l'acide hydrochlorique ou fluorhydrique, ceux de Schleicher et Schüll par exemple ; ces filtres évitent la correction pour cendre du filtre.

Une expérience a donné 19 pour 100 de tannin, et le tannate contenait 54.53 pour 100 de ZnO. Le tannate de zinc est plus soluble dans l'eau ammoniacale : je n'ai pas mesuré sa solubilité, on peut avoir la preuve de cette dissolution en ajoutant de l'ammoniaque à un peu de tannate de zinc en suspension dans l'eau. La couleur de la solution, préalablement d'un jaune faible, devient brusquement d'une couleur foncée.

J'ai ensuite mesuré le tannin dans 100 centimètres cubes de solution de thé avec addition de 10 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée, puis en ajoutant souvent l'acétate de zinc, afin de rendre la force égale à celle de la solution de zinc. Cette fois le tannin a été 9.8 pour 100, ce qui montrait la grande action dissolvante, et le tannate contenait 36.63 pour 100 de ZnO.

Au lieu d'ammoniaque, on a fait usage de 5 centimètres cubes d'une solution saturée de chlorure d'ammonium et on les a ajoutés pour empêcher l'oxyde de zinc de se précipiter en même temps que le tannate. Cette fois le tannin a été 15.6 pour 100 et le tannate contenait 34.02 ZnO.

Cette détermination, la dernière et probablement la meilleure, peut être acceptée comme donnant la proportion de tannin obtenue par cette méthode.

Avant de commencer ces expériences, j'avais fait dissoudre le tannate dans l'acide acétique, précipiter le zinc par H^2S, évaporer le liquide filtré, puis peser le résidu comme tannin pur, j'avais obtenu des résultats parfaitement constants, mais bas, savoir :

8.2 pour 100 de tannin.
8.9 —
8.4 —

Les valeurs obtenues par évaporation d'une solution de tannin avec de l'alcool, avec de l'acide acétique et avec de l'acide formique, ont varié d'une manière appréciable.

Le tannate de zinc est insoluble dans l'alcool méthylé ; mais il est difficile de le laver avec cet alcool.

Le tannin pouvant être éliminé de sa dissolution par digestion avec les oxydes de cuivre et de zinc, j'ai essayé la digestion de ces oxydes avec la solution de thé. Ce traitement donna 31.9 pour 100 d'extrait. La quantité retenue par les oxydes fut alors mesurée par la perte à l'évaporation. L'oxyde de cuivre agit plus promptement que l'oxyde de zinc.

L'alumine enlève aussi le tannin de sa solution.

Comme un oxyde humide et son hydrate agissent plus aisément que le corps anhydre, on prépara une petite quantité d'oxyde de cuivre et d'hydroxyde d'aluminium par précipitation, et l'on traita la solution de thé par l'hydrate d'oxyde de cuivre et par l'hydrate d'alumine en suspension dans l'eau.

L'oxyde de cuivre élimina........................	18.9 pour 100.
L'hydrate d'alumine..............................	19.9 —
Et...	19.6 —

Ainsi l'absorption est d'un peu plus de la moitié de l'extrait.

Le tannin est précipité par l'acétate d'alumine; on a préparé une solution de cet acétate en faisant digérer de l'hydroxyde dans 1 litre d'eau contenant 100 centimètres cubes d'acide acétique pendant une semaine, puis diluant à 4 litres et filtrant. La solution contenait 2.7 grammes d'alumine Al^2O^3 par litre.

J'ai trouvé l'acide acétique dont je me suis servi, composé de 30 pour 100 d'acide anhydre par le titrage au moyen de la potasse et de la phénolphtaléine.

100 centimètres cubes de solution de thé sont précipités par 50 centimètres cubes de la solution d'alumine et filtrés au bout d'une heure; le liquide surnageant n'est pas toujours limpide. On lave le précipité à l'eau chaude, ce qui peut se faire aisément. On calcule ensuite le tannin d'après la perte à la chaleur rouge après avoir séché le tannate à 100° et pesé le résidu. Trois expériences ont donné :

16.9	15.3	16.4 pour 100 de tannin.

le tannate contenant respectivement :

23.79	26.57	20.17 pour 100 d'Al^2O^3.

L'acide gallique n'est pas précipité dans les premiers moments par la solution d'acétate d'alumine, mais il donne une couleur bleue due aux traces de fer contenues dans le réactif. Après plusieurs heures, toutefois, un précipité se dépose. J'ai essayé une expérience avec l'acide gallique (préparé par la maison Mottershead et Cᵉ). Il se précipite seulement 77 pour 100 de l'acide et le gallate d'alumine contient 33.2 pour 100 d'Al^2O^3. Le liquide filtré présente une coloration bleue foncée avec le chlorure ferrique.

Un essai d'un échantillon de tannin provenant du *Médical Hall de Rangeon*, mêlé avec de l'acétate d'alumine a donné une proportion de tannin de 96.6 pour 100, le tannate contenant 25.07 pour 100 d'Al^2O^3.

Le gallate d'aluminium se dissout aisément dans l'acide acétique. Une solution d'acide gallique à 4 grammes par litre ne donne pas de précipité avec l'acétate d'aluminium contenant de l'acide additionnel 50 centimètres cubes par litre, même après un repos de toute une nuit, plus de quinze heures.

La solution de tannin de même force est immédiatement précipitée. Cependant le tannate se dissout dans un liquide fortement acidifié. 100 centimètres cubes de solution de thé, traités par 50 centimètres cubes d'acétate d'aluminium contenant 50 centimètres cubes d'acide acétique additionnel par litre, ont donné des résultats un peu différents. La solution surnageante était liquide et elle donnait 13.5 pour 100 de tannin, le tannate contenant 14.5 pour 100 d'Al^2O^3. C'est la dernière détermination de tannin dans le thé par l'acétate d'aluminium.

Un avantage de l'emploi de ce réactif, c'est de pouvoir se servir des creusets de platine.

Je me propose de continuer mes expériences sur d'autres tannins et sur du tannin mêlé d'autres corps.

L'acétate d'aluminium, comme l'acétate ferrique, le réactif de Handtke, pourrait ne pas convenir pour l'étude de plusieurs tannins. Mais les tannins qui ne précipitent pas l'acétate d'aluminium sont-ils impropres au tannage ?

Les résultats dont je viens de rendre compte sont communiqués pour la valeur indépendante et l'intérêt qu'ils peuvent offrir.

Oxydations au moyen du courant électrique.

Par E. Smith.

(*Chemical News*; 21 juin 1889.)

En me servant du courant électrique pour la détermination des métaux et leur séparation, j'ai été amené à penser que le pouvoir oxydant du courant pouvait être utilisé

à convertir le soufre et d'autres corps simples en oxydes plus élevés en présentant ces derniers sous des formes où ils pourraient être facilement déterminés. Pour mettre cette idée à l'épreuve, j'ai essayé l'oxydation du soufre dans la chalcopyrite de la manière suivante : 10 grammes environ d'hydroxyde de potassium solide ont été placés dans un petit creuset en nickel et chauffés avec précaution sur un brûleur Bunsen, jusqu'à l'expulsion de l'eau ; à ce moment je diminuai la flamme au point suffisant juste pour maintenir l'alcali sous la forme liquide. Le creuset a été mis en connexion avec le pôle positif d'une batterie ; on répandit le minéral pulvérisé sur l'alcali. Un gros fil de platine, venant du pôle négatif, plongeait exactement sous la surface de la masse en fusion, et lorsque le courant fut établi, une action énergique s'établit accompagnée d'une abondante éclaboussure. On empêcha les pertes, en plaçant un verre de montre percé d'un trou sur les bords du creuset. Après une durée d'action de dix minutes, on rompit la communication, on laissa refroidir le creuset et les matières contenues et l'on mit le tout dans une capsule où on le couvrit d'eau pour faire chauffer sur une plaque de fer. Par la filtration des oxydes insolubles, on obtint une liqueur filtrée dont la couleur était bleue en raison d'une petite quantité de cuivre. On acidula ce liquide avec de l'acide hydrochlorique et on eut soin de rechercher les moindres traces de sulfure d'hydrogène ou de dioxyde de soufre dont on observe toujours la présence au cas où l'oxydation du soufre demeure incomplète.

Dans le cas particulier dont il s'agit, tout le soufre était changé en acide sulfurique et l'on en fit l'élimination à l'état de sulfate de baryte ; et ce sel porté au rouge présenta l'aspect d'une blancheur parfaite n'offrant pas la plus légère trace de fer.

Après avoir si bien réussi pour une première partie, je pesai une nouvelle dose 0 gr. 1734 de chalcopyrite, je la soumis au même traitement et j'obtins 0.4086 de sulfate de baryte $BaSO^4 = 0.0561$ de S ou 32.35 de S pour 100.

Un de mes élèves oxyda de même une autre dose 0 gr. 500 du même minéral au moyen de l'acide nitrique et du chlorate de potasse et obtint 32.54 pour 100 de soufre.

Le courant dont j'avais fait usage accusait un ampère (10.45 centimètres cubes gaz HO) par minute pendant son passage au travers de l'alcali fondu. La solution contenant le sulfate de potassium ne contenait pas de fer ; il y avait seulement un peu de cuivre. Le résidu d'oxydes (Fe^2O^3 CuO, etc.) pouvait être dissous promptement et complètement dans l'acide hydrochlorique chaud. Il peut cependant se présenter une petite proportion d'un résidu, de couleur rouge, mais dont on ne peut pas se préoccuper : c'est uniquement du cuivre métallique. Dans plusieurs oxydations, le fil attaché au pôle négatif a été revêtu d'une enveloppe rouge par du cuivre ou dépôt noir de fer métallique.

L'idée me vint alors d'elle-même, en raison du dépôt de métal ainsi produit, de pouvoir envelopper un peu de minéral encore non modifié et de le faire ainsi sortir du champ de l'oxydation. D'après cela, dans chaque détermination invariablement, je renversai le courant pendant quelques minutes avant sa rupture finale. Cette manière d'agir paraît n'avoir pas eu d'avantage avec la chalcopyrite, mais elle fut indispensable pour plusieurs autres minéraux dont nous avons essayé le traitement dans des expériences toutes semblables.

Pour une chalcopyrite différente de celle dont on vient de lire l'analyse, on a obtenu les pourcentages de soufre suivants :

1	29.9 de S pour 100.
2	30.11 —
3	29.7 —

La quantité de minéral employée a été :

	gr.
1	0.1528
2	0.1445
3	0.1082

On a employé 10 grammes à peu près d'hydroxyde de potassium dans chaque détermination. Le courant était d'un ampère et son action a duré dix minutes.

En opérant avec une quantité de minéral variant de 0.2 à 0.3 grammes, la quantité d'alcali devrait être doublée.

Cette méthode procure une oxydation rapide du soufre en acide sulfurique au point d'éviter les inconvénients résultant de la méthode lente et faisant perdre du temps, de l'acide nitrique et du chlorate de potasse ou de l'acide nitrique seul, dans tous les laboratoires où l'on peut se procurer un courant de la force indiquée ci-dessus.

En même temps, les sels de fer sont éliminés. Je me suis occupé d'oxyder le soufre de la pyrite par ce moyen ; mais de ce côté, les expériences sont restées tout à fait infructueuses. Je n'ai pas obtenu plus de la moitié du soufre sous forme d'acide sulfurique. Même en prolongeant l'action du courant pendant 30 minutes, le résultat n'a pas été meilleur. La cause de cette singulière manière d'agir paraît être due à la présence du fer.

Je compte pourtant modifier l'expérience de manière à pouvoir obtenir l'oxydation de la pyrite aussi aisément que celle de la chalcopyrite.

Aussitôt que le temps nous le permettra, cette méthode d'oxydation sera étendue aux autres sulfures naturels et aux composés renfermant du soufre.

Mes expériences d'oxydation au moyen du courant ont été déjà commencées avec la chromite ; on a traité ce minéral, tout comme la chalcopyrite. Deux fois j'ai obtenu un peu plus de 53 pour 100 d'un échantillon de ce minéral où la méthode ancienne fournissait 54 pour 100 de Cr^2O^3. Pour le moment, je ne suis pas en état de rien dire de plus au sujet de ce minéral. Plusieurs difficultés se sont montrées, elles demandent une solution avant d'entrer dans des détails.

Les creusets de nickel, comme ceux de fer, ont été employés dans ce travail. Pour la chromite, un vieux vase de platine a été mis en usage. Les creusets avaient un pouce et un quart de hauteur, un et trois huitièmes de pouce de diamètre. Les dimensions les plus convenables seraient deux pouces de hauteur et un pouce et demi de diamètre.

En terminant, je dois ajouter mes sincères remerciements à M. Wallace, de ce laboratoire, pour sa cordiale assistance ; sans lui, certainement, il m'eût été impossible de faire ces expériences en ce moment.

Même sujet. — Application de la méthode au mercure. Séparation d'avec le cuivre.

Par E. Smith et Lee Frankel.

(*The Journal of the Franklin Institute*, t. 127, p. 762, juin 1889.)

La précipitation électrolytique du mercure a été réalisée avec succès par divers chimistes. Ainsi J.-B. Hannay (1) recommande pour cet objet la solution de sulfate de mercure, mais ne donne aucuns résultats quantitatifs. F. Clarke (2) a séparé le mercure de la solution de son chlorure, franchement acidulée par l'acide sulfurique et en faisant usage du courant produit par six éléments Bunsen à l'acide chromique. Classen et Ludwig (3) ont employé la solution de mercure acidulée faiblement par l'acide nitrique et un courant produisant par minutes de 5 à 10 centimètres cubes de gaz H O. Le temps consommé pour le dépôt aux températures ordinaires a été de douze à soixante heures. Hoskinson (4) a obtenu de bons résultats avec le nitrate en solution additionnée d'un grand excès d'acide et avec un courant produisant 4 centimètres

---

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 6, p. 270.
(2) *American Journal of Science*, t. 16, p. 200.
(3) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 19, p. 323.
(4) *American Journal Chemie*, t. 8, p. 209.

cubes gaz HO par minute. Il se déposait 1 gramme de mercure en quarante-cinq minutes.

Dans toutes ces méthodes, bonnes pour la séparation du mercure d'avec plusieurs autres métaux, le mercure est éliminé sous la forme d'un dépôt miroitant et en outre en gouttes de métal parfaitement discernables.

Nous avons observé la possibilité de séparer le mercure sans difficulté de solutions contenant un grand excès de cyanure alcalin au moyen d'un courant comparativement faible. La solution primitive était celle du chlorure. Voici les résultats obtenus pour le mercure seul et les conditions de temps et force du courant.

SOLUTION CONTENANT :	Hg trouvé.	Différence par centièmes.	Quantité de C^2AzK.	Dilution totale.	Temps en heures.	Courant en gaz HO par minute.
Mercure.... gr. 0.1945	0.1953	+ 0.41	gr. 0.26	cent. cubes. 175	16	cent. cubes. 0.2
—	0.1948	+ 0.14	0.26	»	16	0.2
—	0.1946	+ 0.05	1.30	»	24	»
—	0.1930	— 0.77	1.30	»	24	»
—	0.1945	»	1.30	»	12	0.2
—	0.1945	»	1.30	»	»	»
—	0.1945	»	2.60	»	»	0.2
—	0.1944	— 0.05	0.65	»	»	»
—	0.1942	— 0.14	0.65	»	»	0.2
—	0.1956	+ 0.56	0.65	»	»	0.2
—	0.1957	+ 0.61	1.30	»	»	»
—	0.1948	+ 0.14	1.30	»	»	0.2

Dans ces déterminations, les dépôts ont été compacts, de couleur à peu près grise et présentant, en plusieurs cas, l'état de gouttelettes si caractéristiques du mercure.

Pour faire les lavages, il a paru préférable de se servir uniquement d'eau par cette raison : si l'on fait suivre par un lavage à l'alcool, nous avons remarqué l'entraînement par ce dernier de fines pellicules du métal et, par suite, une cause de perte. La chaleur de la main est suffisante pour sécher le dépôt, mais on peut aussi faire usage d'une plaque de fer chaude. Plusieurs des dépôts ont été mis à sécher lentement au-dessus de l'acide sulfurique. Dans notre expérience d'environ cent dépôts de mercure, nous n'avons pas trouvé plus de cinq dépôts où pouvait s'observer une légère oxydation du métal. Et cela se présentait uniquement dans le cas où une couche d'eau demeurait un peu de temps en contact avec le mercure déposé.

Dans les recherches relatives aux dissolutions de cuivre en des conditions semblables à celles dont il vient d'être fait mention, nous avons pu le reconnaître, le métal ne se sépare pas avant la décomposition complète du cyanure alcalin.

Nous avons, en conséquence, entrepris une série d'expériences avec des solutions contenant à la fois du mercure et du cuivre avec l'espoir d'effectuer leur séparation électrolytique. Cela semblait admissible malgré le succès incomplet, et peu conforme à notre désir, des expériences tentées dans cette direction. (Voir Luckow (1) et Classon (2) et (3).)

Notre solution de mercure contenait les mêmes quantités de métal que dans les premières expériences. On ajouta 70 pour 100 de cuivre dans chaque cas. La proportion du cyanure alcalin varia de 0.65 grammes à 3.9 grammes; la dilution totale fut de 200 centimètres cubes, et la force du courant a varié de 0.1 à 0.4 centimètres cubes de gaz HO par minute; le temps, de six à dix-huit heures.

(1) *Zeitschrift für anal. Ch.* t. 8, p. 24.
(3) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 17, 2, p. 467.
(2) *Zeitschrift für anal. Ch.*, t. 24, p. 247.

On a fait dix expériences, et, malgré le dépôt complet du mercure, de petites quantités de cuivre ont été nettement séparées de la solution.

On a fait trente expériences additionnelles : dans chacune, la quantité du mercure était 0.1945 grammes, et en même temps le cuivre variait de 14 à 70 pour 100. La proportion du cyanure alcalin a varié de 3.9 à 8.5 grammes; la dilution totale restait à 200 centimètres cubes. La force moyenne du courant, de 4 à 12 centimètres cubes de gaz H + O par minute. Le temps, dix-huit heures.

Voici les meilleurs résultats :

Hg employé.	Hg trouvé.	Différence en centièmes.
gr.	gr.	
0.1945	0.1932	— 0.66
—	0.1920	— 1.28
—	0.1927	— 0.92
—	0.1936	— 0.46
—	0.1930	— 0.77
—	0.1936	— 0.46
—	0.1954	+ 0.46
—	0.1938	— 0.36
—	0.1923	— 1.13
—	0.1921	— 1.23

Ces résultats, comme ceux obtenus dans les vingt expériences faites les dernières, semblent indiquer l'influence considérable exercée par la présence du cuivre sur la précipitation du mercure pour la retarder. Ce fait a été, croyons-nous, confirmé par dix autres expériences où nous avons observé la conservation d'une faible quantité de mercure en dissolution, nonobstant l'augmentation du courant à 1.2 centimètres cubes de gaz H + O par minute et la réduction considérable de la proportion du cyanure de potassium. Le temps, pour chacune des précipitations, a été prolongé à soixante-dix heures.

Nous avons constamment appliqué notre attention à établir si l'on peut ou non faire usage d'un courant plus fort pour précipiter le mercure et laisser en même temps le cuivre en solution. Voici les résultats obtenus pour le mercure seul.

Hg employé.	Hg trouvé.	Différence en centièmes.	C^2ArK.	Dilution totale.	Courant en gaz H O par minute.	Temps en heures.
			gr.	cent. cubes.	cent. cubes.	
0.1833	0.1827	— 27	1.5	200	2.8	16
»	0.1832	— 05	1.5	200	2.8	16
»	0.1834	+ 05	1.5	200	2.8	16

En faisant usage de la même quantité de mercure et faisant varier les proportions du cuivre, les résultats ont été les suivants :

Pour cent de cuivre existant.	Hg existant.	Hg trouvé.	Différence en centièmes.	C^2AzK.	Dilution totale.	Courant en gaz H + O par minute.	Temps en heures.
	gr.	gr.		gr.	Cent. cubes.		
1	0.1833	0.1821	— 0.65	1.5	200	3.2 à 4.0	16
10	—	0.1828	— 0.27	—	—	—	—
1	—	0.1821	— 0.65	—	—	—	—
14	—	0.1833	»	—	—	—	—
10	—	0.1821	— 0.65	—	—	—	—
5	—	0.1819	— 0.76	—	—	—	—
3	—	0.1815	— 0.98	—	—	—	—
5	—	0.1834	+ 0.05	—	—	—	—
3	—	0.1836	+ 0.16	—			

Les résultats sont inscrits dans l'ordre où ils ont été obtenus, et nous voyons les différences avec ceux qu'on devrait obtenir varier dans leur pourcentage de + 0.05 à — 0.98 pour 100 et, dans six cas sur neuf, offrir un déficit de mercure, malgré l'absence de ce métal constatée par un examen qualitatif très soigné de chaque liqueur filtrée.

L'erreur doit être attribuée par conséquent à d'autres causes.

Il ne peut être hors de propos d'ajouter que ces déterminations et séparations n'ont pas été toujours effectuées dans les mêmes vases de platine, et, en outre, que ceux dont nous avons fait usage étaient d'un poids compris entre 61 et 135 grammes.

Lorsque la proportion de cuivre excédait 20 pour 100 de mercure, les résultats n'étaient plus satisfaisants.

L'argent peut, comme on le sait bien, être séparé quantitativement de sa solution en cyanure; mais on n'a pas encore déterminé si la séparation d'avec le cuivre pourrait être effectuée de la même manière que celle dont on peut se servir pour séparer le cuivre d'avec le mercure. Pour arriver à le savoir, nous avons fait quarante expériences; voici les résultats de dix d'entre elles :

Cuivre. Pour 100.	Ag existant.	Ag trouvé.	Différence en centièmes.	C^2AzK	Courant en gaz H + O	Temps en heures.	Dilution.
				gr.	cent. cubes.		cent. cubes.
10	0.123	0.1257	+ 2.78	0.5 à 1.0	1	5 à 20	200
—	—	0.1299	+ 6.20	—	1	—	—
—	—	0.1225	+ 0.16	—	1	—	—
—	—	0.1263	+ 3.20	—	1	—	—
—	—	0.1257	+ 2.78	—	1	—	—
—	—	0.1244	+ 1.71	—	1	—	—
—	—	0.1251	+ 2.20	—	1	—	—
—	—	0.1242	+ 1.55	—	1	—	—

Le cuivre précipité contient de l'argent (1).

Dernièrement, nous avons diminué la proportion de cuivre dans un meilleur résultat. En augmentant la quantité du cyanure et aussi la force du courant, le dépôt de l'argent avait été notablement retardé. Après avoir répété soigneusement l'expérience sans une favorable issue, nous croyons être fondés à dire que la méthode du cyanure ne peut être appliquée à la séparation électrolytique de ces deux métaux.

Le courant dont nous avons fait usage était obtenu d'un assemblage de piles du système Julien. Chaque élément contient dix-neuf plaques, chacune de cinq pouces trois quarts en carré. Dans une longue expérience du travail électrolytique, avec à peu près toutes les formes de piles, nous n'avons pas eu la même régularité constante du courant pendant une série d'heures qu'avec la forme Julien, et nous la recommandons à toutes les personnes engagées dans des expériences du même genre (2).

---

(1) Des dix expériences annoncées, huit seulement sont au tableau.

(2) Voir à ce sujet *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 21, 2, p. 892.

AFFINITÉ CHIMIQUE

Par M. Pattison Miur.

(*Nature*, 18 juillet 1889.)

Dans les anciens temps, les chimistes étaient portés à croire que, lorsqu'ils avaient dit d'un phénomène chimique : « C'est une manifestation des affinités des corps réagissants, » ils avaient donné une bonne explication du phénomène. Au temps présent, nous déclinons presque le mot affinité. Le chimiste moderne ne se fie plus à ce mot comme le faisaient ses ancêtres. Les phrases, il le sait bien, sont un chemin pour entraîner un homme à sa destruction.

Et cependant, s'il ne fait plus grand usage du mot affinité, le chimiste est plus curieux que jamais de comprendre les modes d'action de l'affinité.

Pendant la dernière partie du siècle dernier, les vues préférées à l'égard de l'affinité ont flotté entre les doctrines de Bergmann et celles de Berthollet.

Bergmann enseignait que les causes de l'action chimique et l'attraction de la gravité sont identiques; cette cause étant manifestée dans un cas par une attraction entre les plus petites particules, et, dans l'autre, entre des masses des corps comparativement grandes. En outre, il disait que le résultat de l'attraction chimique entre différentes espèces de particules est un changement de composition entièrement sous la direction de l'attraction la plus forte. D'après cela, suivant Bergmann, les substances peuvent être classées dans l'ordre de leurs affinités envers une substance type.

Si A, B et C sont capables chacun de réagir chimiquement avec D et si les affinités des trois substances sont dans l'ordre A, B, C, cela montre que l'addition de A au composé B D ou au composé C D déterminera la production du nouveau composé A D et la libération de B ou de C.

Berthollet, tout comme Bergmann, regardait l'affinité chimique comme une attraction entre les plus petites particules; mais il avançait que l'affinité est soumise à l'influence des propriétés physiques des corps capables d'attraction, et de plus, très spécialement, par les masses relatives de ces corps. Une attraction relativement faible peut en dominer une plus grande si la masse d'un des corps soumis à ces attractions est grandement augmentée relativement à celle de l'autre. L'opinion de Berthollet est exprimée par lui-même en ces termes : « Toute substance qui tend à entrer en combinaison agit en raison de son affinité et de sa quantité. »

Ces deux conceptions partagent encore l'adhésion des chimistes.

La loi du *travail maximum* de Berthelot est la forme moderne de la doctrine de Bergmann.

La loi de l'*action de masse* met la pensée de Berthollet dans sa forme exacte et exprime implicitement la conception d'équivalence, conception qui a été développée depuis l'époque de Berthollet.

Une grande somme de travail sur l'affinité chimique a été accomplie pendant les quelques dernières années.

Ostwald a publié récemment un mémoire dont l'importance est de première classe, et le présent mémoire me semble une bonne occasion de s'appliquer à donner une esquisse de la position du sujet.

L'énoncé de la loi d'action de masse de Guldberg et Waage et du *principe de la coexistence des réactions* marque le commencement de l'ère distinctement moderne des études sur l'affinité. La loi d'action de masse mise d'une manière claire en avant par les naturalistes norvégiens, en 1867, établit que l'*action chimique est proportionnelle au produit des masses actives des substances qui prennent part à la réaction*. La masse active de tout membre d'un système chimique est définie : la masse de cette substance, déterminée en équivalents dans le volume du système pris pour unité.

Ainsi lorsque, dans une solution d'acide hydrochlorique, d'acide sulfurique et de soude caustique, les substances existent dans le rapport :

$2\,HCl \qquad H^2SO^4 \qquad 2\,NaOH,$

les masses actives des trois substances sont 1, 1 et 1 respectivement, H^2SO^4 étant pris pour un équivalent d'acide. Les recherches de Guldberg et Waage, celles d'autres chimistes, plus spécialement celles d'Ostwald, ont montré que si plus d'un membre du système éprouve le changement chimique, chaque modification se produit comme si elle était indépendante de l'autre et que chaque substance obéit à la loi d'action de masse. Cette affirmation est appelée par Ostwald le principe de la coexistence des réactions.

Mais la proportion du changement chimique qui se présente lorsque les substances réagissent dans le système est déterminée non seulement par les masses actives de ces substances, mais aussi par leur nature chimique, leurs états d'agrégation, la température et autres variables.

Dans leur premier mémoire, Guldberg et Waage ont groupé ces variables en un seul groupe, sous le nom de *coefficient d'affinité.*

Soit deux substances P et Q agissant en solution pour produire P′ et Q′, et P′ et Q′ capables, par leur réaction, de reformer P et Q. Représentons les masses actives de P et Q par p et q et les masses actives de P′ et Q′ par p' et q'. Prenons, en outre, k pour représenter le coefficient d'affinité pour la réaction entre P et Q et k' pour le coefficient d'affinité entre P′ et Q′. Alors, la proportion de décomposition de P et de Q qui sera réalisée sera proportionnelle au produit $k\,p\,q$ et la proportion de décomposition de P′ et Q′ sera proportionnelle au produit $k'p'q'$.

Lorsque l'équation $k\,p\,q = k'p'q'$ est satisfaite, le système est en équilibre.

Le rapport $\frac{k'}{k}$ se trouve en mettant l'équation sous la forme :

$$(P - x)(Q - x) = \frac{k'}{k}(P' + x)(Q' + x)$$

où P, Q, P′ et Q′ représentent les masses, déterminées en équivalents des quatre corps initialement mis en présence, et x représente le nombre des équivalents de P et Q qui disparaissent, en même temps que le nombre des équivalents de P′ et Q′ qui sont produits lorsque l'équilibre est établi. Les mesures expérimentales de P, Q, P′ et Q′, ainsi que x, sont nécessaires; c'est d'après elles qu'on calcule le rapport $\frac{k'}{k}$, et de ce rapport on déduit pour x des valeurs suivant les diverses valeurs initiales de P, Q, P′ et Q′.

Dans leur dernier examen de l'équation de l'équilibre donnée tout à l'heure, Guldberg et Waage ont parlé de la force qui entraîne la formation de P′ et Q′ comme tenue en équilibre par la force qui, de son côté, détermine la reformation de P et Q. Le mot *force* a été employé avec une signification un peu vague et certainement non avec celle qui lui est donnée dans les considérations dynamiques. Suivant l'exemple donné par Van't Hoff, dans leurs derniers mémoires, les naturalistes norvégiens considèrent l'équilibre chimique comme établi lorsque la vitesse du changement direct, — c'est-à-dire dans le cas ci-dessus, le changement de P et Q en P′ et Q′ est devenu égal à la vitesse du changement inverse, c'est-à-dire, toujours dans le même cas, le changement de P′ et Q′ en P et Q.

L'équation d'équilibre à laquelle on est amené par l'application de cette manière de voir est identique à celle déjà donnée.

Par *vitesse du changement*, il faut entendre le rapport de la quantité de matière modifiée chimiquement au temps employé pour cette modification. L'analyse d'Ostwald du critérium de l'équilibre, savoir l'égalité des vitesses du changement direct et du changement inverse lorsque l'équilibre est atteint, est en résumé celle qui suit :

Soit deux corps A et B pouvant devenir A′ et B′, soit les masses actives des quatre

corps mesurées en équivalents $p\,q$, $p'\,q'$, soit x le nombre d'équivalents d'A et B changés en A' et B' et le nombre d'équivalents de A' et B' changés en A et B à chaque instant, et soit ξ la valeur atteinte par x lorsque l'équilibre s'établit; alors :

La valeur du changement direct $= (p - x)(q - x)\,c$;

La vitesse du changement inverse $= (p' - x)(q' - x)\,c'$;

La vitesse du changement total $= (p = x)(q = x)\,c - (p' + x)(q' + x)\,c'$.

Alors $x = \xi$ et la vitesse du changement total $= 0$, c'est-à-dire que l'équilibre s'établit quand :

$$(p - \xi)(q - \xi)\,c = (p' + \xi)(q' + \xi)\,c'.$$

Cette équation est la même que celle donnée par Guldberg et Waage. Mais dans l'équation dernière, $\frac{c}{c'}$ représente le rapport des coefficients de vitesse pour les deux parties du changement, tandis que le rapport $\frac{k}{k'}$ était appelé le rapport des coefficients d'affinité.

Le cas le plus simple dans lequel on puisse appliquer la forme ci-dessus de l'équation d'équilibre est celui de A et B, produisant la réaction en quantités d'équivalents sans addition de A' et B' : dans ce cas, $p = q = 1$ et $p' = q' = 0$. L'équation prend alors la forme :

$$(1 - \xi)^2\,c = \xi^2\,c'$$

d'après quoi :

$$\frac{c}{c'} = \left(\frac{\xi}{1 - \xi}\right)^2.$$

En déterminant ξ, c'est-à-dire le nombre d'équivalents de A et B engagés dans le changement et $1 - \xi$, c'est-à-dire le nombre d'équivalents de A et B restés sans changement lorsqu'on arrive à l'équilibre, on trouve le rapport des coefficients de vitesse.

Cette équation a été appliquée à diverses classes de changements. Les mesures de Thomson par les méthodes thermiques, de la distribution d'une base entre deux acides lorsque l'un de ces acides vient à agir avec le sel de la base en présence de l'autre acide, confirme l'équation. Les mesures d'Ostwald par les méthodes volumétriques de la même réaction étudiée par Thomson au moyen des méthodes thermiques confirment de même l'équation. De plus, l'équation est confirmée par les déterminations faites par Berthelot et Péan de Saint-Gilles, au moyen des méthodes chimiques, de la quantité de sel éthéral formé dans la réaction de l'acide acétique avec l'alcool.

La précision de l'équation a encore été confirmée par son application aux systèmes physiquement hétérogènes formés de solides et de liquides ou de gaz. Ostwald (dans ses *Derbuch der Allgemeinen Chemie*) donne les formes nécessaires de l'équation pour différents cas.

La loi d'action de masse et le principe de la coexistence des réactions sont ainsi amplement confirmés. Mais les expressions vitesse de réaction, ou coefficient de vitesse, ou vitesse coefficiente, doivent être analysées.

Le rapport $\left(\frac{\xi}{1 - \xi}\right)^2$ est appelé par Ostwald le *partition-coefficient* de la réaction. La racine carrée de ce rappórt, c'est-à-dire $\frac{\xi}{1 - \xi}$, est la même que la racine carrée du rapport des coefficients de vitesse des deux parties du changement, c'est-à-dire la même que $\sqrt{\frac{c}{c'}}$. Elle est, de même, identique au rapport des coefficients d'affinité $\frac{k}{k'}$.

Lorsque les masses équivalentes d'un acide et le sel de sodium d'un autre acide interagissent en solution étendue, ξ représente le nombre d'équivalents du sel qui sont

décomposés. $1 - \xi$ représente le nombre d'équivalents du sel qui restent sans changement lorsque l'équilibre est établi; ou, pour montrer la constatation sous une autre forme, comme chaque équivalent de sel décomposé produit 1 équivalent d'acide et 1 de base, ξ représente le nombre d'équivalents de base qui se sont combinés avec le second acide, et $1 - \xi$ représente le nombre d'équivalents de base qui sont restés combinés avec le premier acide.

Le rapport $\frac{\xi}{1-\xi}$ exprime donc la distribution de la base entre les deux acides. Dans le cas du sulfate de sodium (Na^2O^4S) réagissant avec l'acide nitrique $H^2Az^2O^6$, Thomson a trouvé $\xi = \frac{2}{3}$; par conséquent, le rapport $\frac{\xi}{1-\xi} = \frac{\frac{2}{3}}{\frac{1}{3}} = 2$. Dans ce cas, le changement direct consiste dans la formation de nitrate de sodium et acide sulfurique, et le changement inverse dans cette réaction est $\frac{\frac{2}{3}}{\frac{1}{3}} = 2$. Or, chacun sait que le rapport des coefficients d'affinité des acides nitrique et sulfurique pour la base soude est $\frac{\frac{2}{3}}{\frac{1}{3}} = 2$. Ces constatations sont identiques. Deux tiers de la soude se combinent avec l'acide nitrique et un tiers avec l'acide sulfurique lorsque l'équilibre est établi; ou la vitesse du changement direct est double de celle du changement inverse, ou encore l'affinité de l'acide nitrique pour la soude est double de celle de l'acide sulfurique pour la même base. Il faut se souvenir que les acides et la base interagissent en quantités équivalentes et en solution aqueuse étendue.

En poursuivant la route indiquée par le précédent exemple, Ostwald a déterminé le rapport $\sqrt{\frac{c}{c'}}$ ou $\frac{k}{k'}$ pour de nombreux acides réagissant avec une base donnée; il a établi ces rapports en quantités d'un acide pris pour 100. Par exemple, prenant la soude pour base, Na^2O, il a trouvé le rapport pour $\frac{H^2Cl^2}{H^2SO^4}$ égal à 1.94, pour $\frac{H^2Az^2O^6}{H^2SO^4} = 2.00$ et pour $\frac{H^2Cl^2}{H^2Az^2O^6} = 97$.

Si l'affinité de l'acide nitrique pour la soude est prise pour 100, celle de l'acide hydrochlorique pour la même base, d'après ces résultats, est 97, et celle de l'acide sulfurique, 50.

Ostwald a examiné plusieurs méthodes expérimentales différentes pour mesurer la distribution d'une base entre deux acides en solution étendue. Les difficultés expérimentales sont grandes et les résultats obtenus par une méthode ne peuvent être pris comme devant parfaitement s'accorder avec ceux obtenus par une autre méthode. Les réactions secondaires sont très souvent compliquées dans le changement qui est adopté comme mesure. L'ordre des affinités de plusieurs acides pour une base spécifiée n'a pas été altéré par un changement de méthode, excepté dans quelques cas; dans ces cas, les affinités étaient très faibles, et, par conséquent, la précision était impossible par aucune des méthodes mises à l'essai.

En dernier lieu, Ostwald a procédé à l'examen de l'influence de la nature de la base sur les affinités des acides. Il a montré que si la base est potasse, soude, ammoniaque, magnésie, oxyde de zinc ou oxyde de cuivre, le rapport des affinités des acides hydrochlorique et nitrique est le même, mais que le rapport varie dans le cas des acides sulfurique et hydrochlorique ou sulfurique et nitrique. Mais il est connu que l'acide sulfurique réagit avec son sel de sodium normal pour former un sel acide ($NaHSO^4$). Ostwald est parvenu à expliquer les résultats obtenus avec l'acide sulfurique dans la supposition que l'affinité de cet acide pour une base, en tant que mesurée par l'une quelconque des méthodes dont il a fait usage, représente seulement, en réalité, l'affinité de cette partie de l'acide qui n'a pas été combinée pour former le sel acide. Il en a conclu que la véritable affinité relative de l'acide sulfurique, de même que les affinités

des acides hydrochlorique et nitrique, est indépendante de la nature de la base. Étendant ses recherches à d'autres acides, Ostwald a conclu que les affinités relatives des acides sont indépendantes de la nature des bases avec lesquelles ils réagissent et peuvent être exprimées par des nombres constants.

Si la conclusion est admise, il s'ensuit, d'après la nature de la réaction examinée, que les affinités relatives des bases sont aussi indépendantes des acides avec lesquels ils réagissent et peuvent être exprimées par des nombres constants.

D'après ces conclusions, la déduction progressive est établie; l'affinité entre une base et un acide est le produit de deux coefficients d'affinité spécifiques, dont l'un appartient à l'acide et l'autre à la base.

Cette conclusion est d'une extrême importance et exige un examen rigoureux. Dans le but de vérifier l'exactitude de l'affirmation que chaque base a un coefficient d'affinité spécifique, Ostwald a déterminé les affinités d'une série d'acides par diverses méthodes et il en est résulté que les coefficients d'affinité déterminés par une méthode sont presque les mêmes que ceux déterminés par d'autres méthodes, comme on pouvait s'y attendre en tenant compte des erreurs inhérentes aux méthodes elles-mêmes.

Si chaque acide possède un coefficient d'affinité spécifique, la valeur de ce coefficient pour un acide donné peut être présumée quantitativement capable de fixer la plupart, sinon la totalité, des réactions manifestées par cet acide. Plusieurs changements chimiques présentés par les acides autres que ceux dans lesquels un acide interagit avec le sel d'un autre acide ont été examinés par Ostwald. Parmi ces changements, on peut citer celui de l'acétamide en ammoniaque et acide acétique, celui de l'acétate méthylique en acide acétique et alcool méthylique, et celui du sucre de canne en sucre interverti.

La proportion de chacun de ces changements varie suivant l'acide ajouté au système. Les résultats obtenus montrent que les racines carrées des rapports des coefficients de vitesse sont dans le même ordre et d'ailleurs presque identiques, autant qu'on pouvait raisonnablement s'y attendre, d'après les rapports des coefficients d'affinité des acides employés, comme déterminés par la division d'une base entre ces acides. De là cette conclusion que chaque acide a un coefficient d'affinité spécifique et vérifiée, en même temps que les nouvelles méthodes pour déterminer ces coefficients sont mises entre les mains des chimistes.

Toutefois, aucune des méthodes employées n'a été trouvée complètement satisfaisante. Dans chaque cas, les réactions secondaires sont intervenues plus ou moins dans le changement primaire et l'ont compliqué.

Il y a d'ailleurs une autre méthode parfaitement différente, à l'aide de laquelle on peut déterminer avec une très grande précision les affinités des acides. Cette méthode a pour base les relations certainement existantes entre la proportion d'un changement chimique amené par un acide et la conductibilité d'une solution aqueuse de cet acide.

Si l'on constate les conductibilités électriques des solutions aqueuses étendues d'un certain nombre d'acides, en rapport avec celle de l'acide dont la conductibilité est la plus grande, prise pour unité, et si l'on compare les nombres ainsi obtenus avec les affinités relatives des mêmes acides déterminées par une des méthodes précédemment décrites, on remarque un parallélisme très parfait entre les deux séries de nombres.

Par une étude attentive de l'influence de la dilution sur les conductibilités des acides monobasiques, Ostwald est arrivé à la conclusion que les dilutions avec lesquelles les conductibilités moléculaires des acides monobasiques présentent des valeurs égales présentent une relation constante de l'une avec l'autre. Par exemple, la conductibilité moléculaire de l'acide monochloracétique à toute dilution est égale à celle de l'acide butyrique, lorsque la solution de ce dernier est 256 fois plus étendue que celle du premier acide.

Par *conductibilité moléculaire* d'un acide, on entend la conductibilité d'une solution de la quantité de cet acide proportionnelle à son poids moléculaire. Si $\mu =$ la conductibilité moléculaire et $\lambda =$ la conductibilité électrique, telle qu'on la définit ordinaire-

ment, c'est-à-dire mesurée en unités de mercure, on trouve $\mu = 10' n \lambda$ où n = le nombre de litres avec lequel le poids moléculaire de l'acide, pris en grammes, est étendu.

Les conductibilités des plus forts acides monobasiques, tels que les acides nitrique, hydrochlorique, chlorique, varient, mais peu, avec la dilution. On atteint les valeurs maxima dans les solutions modérément étendues. Les conductibilités des acides faibles, tels que les acides phosphorique, acétique, butyrique, d'ailleurs, varient beaucoup avec la dilution et augmentent considérablement à mesure de l'accroissement de la dilution. Le rapport de cet accroissement varie : en règle générale, plus l'acide est faible, plus est grand l'accroissement pour une dilution indiquée. Les valeurs maxima ne sont pas les mêmes pour tous les acides.

Les recherches d'Ostwald montrent que l'affinité d'un acide est complètement liée, non autant avec la conductibilité maximum d'une solution de cet acide qu'avec le rapport d'accroissement de la conductibilité relativement à la conductibilité maximum. Pour déterminer la conductibilité d'un acide par la méthode électrique, il est, par conséquent, nécessaire de déterminer la conductibilité moléculaire d'une solution aqueuse de cet acide avec des dilutions variées jusqu'à l'obtention de la conductibilité maximum.

Mais il est très difficile, sinon impossible, de déterminer directement le maximum de conductibilité d'une solution d'un acide faible, parce que lorsqu'on fait usage de beaucoup d'eau les impuretés inévitables de cette eau affectent la conductibilité plus que la petite quantité de l'acide existant dans la solution.

Ostwald a trouvé que le maximum de conductibilité d'un acide monobasique en solution peut être calculé d'après les déterminations de celui du sel de sodium de cet acide, et, en outre, que le maximum de conductibilité du sel de sodium peut être calculé d'après les conductibilités observées à des dilutions différentes.

La méthode au moyen de laquelle ces résultats ont été obtenus ne peut être développée ici; mais il suffit de dire qu'elle est basée sur une extension et une modification de la généralisation faite par Kohlrausch, à l'effet de montrer que la conductibilité d'une solution aqueuse du sel normal d'un acide monobasique puissant est la somme de deux constantes : l'une qui dépend seulement de la nature de l'acide, et l'autre seulement de la nature de la base.

L'application étendue de la méthode électrique à la détermination des coefficients d'affinité des acides reste, en très grande partie, l'extension faite par Arrhenius à l'électrolyse de la *loi de la pression osmotique* de Van't Hoff. La loi dont il s'agit affirme que des volumes égaux des solutions de substances définies à la même température et à la même pression osmotique contiennent des nombres de molécules égaux, lesquels nombres sont les mêmes que ceux des molécules contenues dans des volumes égaux de gaz à la même température et à la même pression. La loi a été vérifiée en diverses directions; elle peut être, par conséquent, admise comme constatation définitive.

Une conclusion déduite de la loi de Van't Hoff par les raisonnements thermodynamiques et que les solutions de substances définies dans le même dissolvant et ayant le même point de congélation exercent des pressions osmotiques égales à leur point de congélation ; et, d'après cela, les solutions qui contiennent des nombres égaux de molécules sous des volumes égaux et qui, par conséquent, exercent des pressions osmotiques égales, ont le même point de congélation. Cette déduction est identique avec la *loi de l'abaissement moléculaire du point de congélation* empiriquement établie par Raoult. Cette déduction, si elle est garantie, permet de calculer les pressions osmotiques des solutions d'après les observations des points de congélation de ces solutions; les pressions calculées peuvent ensuite être comparées avec celles dont on a fait la détermination directement par l'expérience.

Il y a beaucoup d'exceptions apparentes à la loi de l'abaissement moléculaire du point de congélation et à la loi de Van't Hoff. Arrhenius explique ces exceptions en supposant que les substances en question sont partiellement dissociées dans les solu-

tions aqueuses et que, par conséquent, un volume donné de l'une de ces solutions contient un plus grand nombre de molécules qu'il n'en existerait si la dissociation n'avait pas pris naissance. Cette explication repose sur l'analogie entre l'état gazeux et l'état des substances en solution étendue. La pression de la vapeur obtenue en chauffant le chlorure d'ammonium étant plus grande que celle donnée par le calcul de la loi d'Avogadro dans l'hypothèse de la vapeur constituée en molécules de AzH^4Cl, mais la pression observée s'accordant avec la pression calculée en supposant la vapeur formée d'un égal nombre de molécules de AzH^3 et HCl, il paraît s'ensuivre que les pressions osmotiques anormales de beaucoup de solutions peuvent être remises d'accord avec la loi de Van't Hoff, en admettant que les composés, dans ces solutions, sont plus ou moins dissociés en molécules plus simples.

Les substances qui (par hypothèse) ne sont pas dissociées en solution aqueuse sont, en général, sinon toujours, non électrolytes. Les exceptions à la loi Van't Hoff se présentent principalement, sinon totalement, parmi les électrolytes. Ostwald, à la suite d'Arrhenius, suppose les électrolytes de ce genre plus ou moins dissociés en leurs ions dans les solutions aqueuses.

Comme cette hypothèse de la dissociation électrique repose sur l'identité des lois exprimant la dissociation gazeuse et la dissociation dans les solutions, il s'ensuit que les généralisations faites au sujet des dissociations gazeuses peuvent être appliquées aux dissociations dans les solutions.

Supposons une substance gazeuse dissociée en deux gaz; soit p la pression de la partie non dissociée et p_1 la pression de la partie dissociée; alors, à température constante, la relation de p à p_1 est exprimée par l'équation $\frac{p}{p_1 2} = c$. Ensuite, la pression d'un gaz à une température donnée est proportionnelle à sa masse u et inversement proportionnelle à son volume v; d'ailleurs, comme la pression osmotique d'un composé non dissocié en solution, d'après la loi de Van't Hoff, est égale à la pression que la même masse de ce composé exercerait si elle existait à l'état de gaz occupant le même volume que celui de la solution, la pression osmotique dans la solution p peut être considérée comme proportionnelle à $\frac{u}{v}$; par conséquent, d'après l'équation déjà donnée $\frac{uv}{u_1 2} = C$.

Soit μ_∞ = la conductibilité moléculaire d'un électrolyte binaire en solution infinie et μv = la conductibilité de v litres contenant un poids moléculaire (en grammes) de lélectrolyte; alors la fraction $\frac{\mu v}{\mu \infty}$ exprime la conductibilité à toute dilution donnée, rapportée au maximum de conductibilité, et, dans l'hypothèse de la dissociation électrique, la même fraction exprime la portion de l'électrolyte qui est dissociée en parties de la quantité totale de l'électrolyte pris pour unité.

Si l'on exprime la fraction par u et si u représente la portion indissociée de l'électrolyte, nous trouvons $u = 1 - \frac{\mu v}{\mu \infty}$. Si maintenant nous posons $m = \frac{\mu v}{\mu \infty}$ et si nous substituons dans l'équation $\frac{uv}{u_1 2} = C$, nous avons $\frac{1-m}{m^2} v = C$. Cette équation montre que $\frac{1-m}{m^2} v$ doit avoir la même valeur pour toutes les dilutions d'un électrolyte binaire quelconque, constatation qui est amplement confirmée par les recherches d'Ostwald. La constante C, obtenue en appliquant l'équation ci-dessus à un acide monobasique, représente l'affinité de cet acide. La constante C mesure la facilité d'une solution aqueuse de l'acide à conduire l'électricité, comme aussi son aptitude à prendre part aux réactions chimiques; la valeur de C dépend seulement de la nature de l'acide et est indépendante de la dilution. Comme C a de faibles valeurs pour les acides forts et

de grandes valeurs pour les acides faibles, Ostwald préfère mettre l'equation sous la forme $\frac{m^2}{(1-m)} v = k$, dans laquelle $k = \frac{1}{C}$.

Pour éviter les petites fractions, Ostwald multiplie m et aussi k par 100; il a déterminé 100 k pour plus de cent acides monobasiques à des dilutions variant de 8 à 1024 litres; finalement, il exprime la valeur la plus probable de 100 k par K.

Je ne puis donner ici même un choix des nombreuses mesures de K faites par Ostwald, mais je me contente de réclamer l'attention pour quelques-unes des conclusions auxquelles il est amené relativement aux liaisons des affinités avec la constitution des acides. La méthode a été mise en pratique surtout pour les acides monobasiques.

Dans la série acétique des acides, l'affinité décroît de l'acide formique à l'acide propionique et reste ensuite à peu près constante jusqu'à l'acide caproïque. La substitution du chlore ou du brome à l'hydrogène dans un acide acétique élève l'affinité, le brome causant un plus petit accroissement que le chlore. Si l'on substitue S à O dans le groupe COOH dans l'acide acétique, la valeur de K est élevée de 0018 à 0469, tandis que la substitution du groupe SH à H dans le même acide est accompagnée d'un accroissement de la valeur de K de 0.018 à 0.225 seulement.

Le caractère de plus ou moins grande acidité de groupes tels que OH, OCH^3, OC^6H^5, AzO^2, etc., est mesuré quantitativement par un accroissement de la valeur de K accompagnant la substitution d'un de ces groupes à H dans un acide. Dans les acides acétiques, le changement de H en OH est accompagné d'un accroissement d'affinité. OCH^3 est plus acidique que OH, et OC^6H^5 est le plus acidique des trois radicaux considérés.

En étudiant les relations entre les affinités des acides et de leurs dérivés, on doit donner son attention non seulement à la composition et aux caractères des groupes remplaçants et à la série des acides dans lesquels ont lieu les remplacements, mais encore à la position des groupes remplaçants relativement aux autres atomes dans les molécules; l'influence de la position est très marquée dans les affinités des acides isomériques oxy, chloro, nitro, métoxy et acétoxy benzoïques.

Les nombres suivants font voir l'influence des positions des groupes remplaçants dans ces acides :

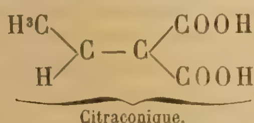
		K
C^6H^3. COOH. OH. OH	1 : 2 : 3	0,114
	1 : 2 : 6	5,0
C^6H^5, COOH		0,006
Méta- C^6H^4Cl. COOH		0,0155
Ortho		0,132
Méta $C^6H^4AzO^2$, COOH		0,0345
Ortho		0,616
Ortho C^6H^4, OC^2H^3O, COOH		0,333
Para		0,00422
Ortho C^6H^4. OCH^3. COOH		0,00815
Para		0,00302

On voit que le groupe OCH^3, ou OC^2H^3O, substitué à H dans l'acide benzoïque, élève l'affinité si le groupe est placé dans l'ortho-position, mais la diminue si le groupe est dans la para-position.

L'influence de la position des groupes remplaçants sur le changement d'affinité de plusieurs acides se rattache à quelque connexion entre les affinités des acides et l'espace-arrangement des atomes qui forment les molécules des acides; les mesures des affinités d'acides, tels que les acides maléique, fumarique, mésaconique, citraconique et itaconique, confirment cette conclusion. L'acide maléique est à peu près douze fois plus fort que l'acide fumarique; ces acides sont, suivant toute probabilité, géométriquement isomériques, et les groupes COOH sont probablement plus voisins l'un de l'autre dans l'acide maléique que dans l'acide fumarique.

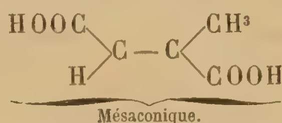
D'ailleurs, si l'on adopte les formules de Wislicenus pour les acides citraconique et

mésaconique, nous pouvons nous attendre à trouver le premier le plus fort des deux. Ces formules représentent les acides comme géométriquement isomériques; elles sont :



Citraconique.

et



Mésaconique.

Les valeurs obtenues pour K sont : acide citraconique, 0.34; acide mésaconique, 0.79; le troisième isomère, l'itaconique, est très faible; K = 0.012.

Les recherches d'Ostwald ouvrent une voie nouvelle où l'on peut aller en avant; elles montrent comment il est possible de rattacher la propriété caractéristique d'un acide, son affinité, avec la constitution de cet acide; elles forment un échelon plus élevé et plus important vers la solution du problème de la chimie, qui est de trouver des connexions définies et mesurables entre les propriétés et la composition des espèces homogènes de la matière.

Cependant le coefficient d'affinité d'un acide n'a pas encore été pleinement analysé. Quelle est la signification de la constante K? Qu'est-ce que l'affinité?

La valeur de K pour un acide monobasique mesure l'aptitude de cet acide en solution à prendre part aux changements chimiques, et en même temps son aptitude en solution aqueuse à conduire l'électricité. Par conséquent, lorsqu'un composé est électrisé, les parties ou ions en lesquelles il est divisé sont chimiquement équivalentes et entraînent avec elles des quantités égales d'électricité; l'électricité voyage seule avec les ions. La conductibilité de l'électrolyte dépend du nombre des molécules électrisées et de la rapidité du transport des ions au travers de l'espace de séparation des électrodes. Plus est grand le nombre des molécules séparées en ions, plus les migrations de ces ions sont rapides, plus la conductibilité de la substance est grande.

D'après cela, la valeur de K pour un acide est déterminée par la proportion des ions séparés et la promptitude de migration de ces ions; c'est-à-dire que l'affinité, aussi bien que la conductibilité de l'acide, dépend de ces quantités. Les ions en lesquels un acide monobasique est divisé dans les cas d'électrolyse sont H et un radical négatif. Le schéma de l'électrolyse peut être représenté par HR = H + R. L'hydrogène étant capable de se mouvoir beaucoup plus rapidement que l'ion acidique négatif le plus rapide, la conductibilité moléculaire d'un acide monobasique en solution est principalement déterminée par le degré de division de l'acide partagé en ses ions. L'affinité de l'acide est quelquefois dépendante à un degré considérable de la rapidité de son ion négatif. En de tels cas, les acides dont la division en leurs ions a la même étendue nous offrent des affinités différentes. Dans d'autres cas, le degré de division électrolytique est le facteur principal de l'établissement de l'affinité.

D'ailleurs, le fait que, autant que les recherches ont pu être avancées, les électrolytes obéissent pleinement à la loi de Ohm, ou, en d'autres termes, le fait que la plus faible force électromotrice suffit à produire l'électrolyse fait ressortir l'action de EMF dans l'électrolyse comme étant la seule action directrice sur les ions déjà séparés. Cette manière de concevoir l'électrolyse a été développée par Clausius et récemment par Arrhenius, Van't Hoff et Ostwald.

L'hypothèse, sous sa forme actuelle, nous engage à regarder une solution aqueuse d'un électrolyte comme déjà plus ou moins complètement dissociée; elle nous autorise à voir les molécules de l'électrolyte dans la solution comme dissociées en leurs ions; elle dit que l'activité électrolytique et l'activité chimique de la solution reposent sur le rapport entre les nombres des molécules dissociées ou « actives » et les nombres des molécules indissociées ou « inactives ». Cette conception de l'électrolyse et du changement chimique produit entre les électrolytes regarde la solution aqueuse d'un acide fort comme contenant une grande proportion d'ions en liberté; ce sont respectivement l'hydrogène et un radical négatif. Elle voit dans une solution aqueuse d'un acide faible un très petit nombre seulement d'ions en liberté.

Il y a des difficultés dans la voie où l'on doit accepter l'hypothèse de la dissociation électrolytique. Au premier coup d'œil, on est choqué d'entendre dire d'un acide très fort, comme l'acide nitrique, ou d'une base très forte, comme la potasse : ils sont dissociés dans la solution aqueuse à peut-être 90 pour 100; on remarque que les ions doivent être le potassium et le groupe OH et que chacun de ces corps réagit avec l'eau dès le moment où ils sont mis au contact. Pour répondre à ces objections, Ostwald nous rappelle que tout composé chimiquement énergique est celui qui supporte aisément le changement chimique et dont les parties sont, en conséquence, aisément séparées; il fait observer, de plus, que l'*ion* potassium n'est pas la même chose que le potassium ordinaire; l'ion contient une forte charge électrique; lorsqu'il arrive à l'électrode, il abandonne cette charge, et *alors*, mais non auparavant, il réagit avec l'eau.

Toutefois, les difficultés subsistent; une des plus grandes, c'est d'expliquer le mode d'action du dissolvant. Ce dissolvant forme-t-il simplement un milieu dans lequel les ions mis en liberté se meuvent librement? Comment alors l'augmentation du dissolvant peut-elle accroître la proportion de dissociation? Le dissolvant ne peut-il réagir avec le corps dissous pour former des assemblages moléculaires complexes qui se résolvent plus tard en simples ions? Le corps dissous est-il l'électrolyte, ou l'électrolyte est-il un composé, un agrégat formé du corps dissous et du dissolvant? L'électrolyte est-il actuellement décomposé en ions dans la solution ou présente-t-il seulement une « aptitude pour diriger la dissociation »? Ces questions et d'autres analogues attendent encore une réponse.

L'hypothèse de la dissociation électrolytique a été étudiée en détail, dans plusieurs directions, par Arrhenius et Ostwald, et on l'a trouvée de nature à donner des résultats conformes à l'expérience. En considérant son application pour expliquer le changement chimique entre les électrolytes, — car elle présente réellement une théorie des changements chimiques entre les électrolytes, — il est nécessaire de se souvenir que sous sa forme actuelle à un certain degré, elle est seulement applicable aux substances en solution aqueuse. De ce que la solution de l'acide hydrochlorique est très active chimiquement, il ne s'ensuit pas que le liquide HCl doive être en outre chimiquement énergique; de ce que le gaz hydrochlorique n'est pas dissocié par la chaleur à une température extrêmement haute, il ne s'ensuit pas non plus qu'une solution aqueuse de ce composé ne puisse être largement dissociée en ses ions hydrogène et chlore.

L'hypothèse d'un changement chimique entre les électrolytes en solution, qui est basée sur une extension par Van't Hoff de la loi d'Avogadro aux substances en solutions étendues et sur l'accord généralement parfait entre de telles solutions et les gaz, ne peut être finalement acceptée ni rejetée par les chimistes. Elle a déjà fait beaucoup en montrant plus parfaites les connexions entre les phénomènes chimiques et électriques; elle est allée plus loin que toute autre hypothèse sur le changement chimique en avançant la solution du problème principal des chimistes, et elle a ouvert plusieurs lignes nouvelles du progrès.

Il y a une conclusion générale à tirer de l'étude de tous les travaux récents sur l'affinité chimique; je crois être d'accord avec Ostwald lorsqu'il dit que Bergmann est certainement dans le vrai en attribuant une affinité définie à chaque corps simple ou composé, et que Berthollet a raison en affirmant que l'affinité est modifiée par les masses relatives des corps réagissants; mais que Bergmann était dans l'erreur en disant : « Le changement chimique a toujours lieu seulement dans une direction, et cette direction est celle des plus fortes affinités, » comme Berthollet, de son côté, se trompait en considérant l'affinité entre les acides et les bases comme inversement proportionnelle aux poids équivalents des composés réagissants.

L'erreur de Bergmann a été ravivée dans les temps modernes; elle a pris aujourd'hui un aspect physicochimique; elle trouve son expression dans ce que Berthelot appelle *la loi du travail maximum*, laquelle affirme que tout changement chimique accompli sans l'addition d'une énergie extérieure tend à la formation du corps ou du système de corps dont la production est accompagnée par le développement du maximum de

chaleur. Autant que cet énoncé puisse être traduit en termes précis, on peut prouver qu'il est dynamiquement faux. Lorsqu'on l'applique aux réactions chimiques, il nous annonce que de plusieurs réactions possibles, celle-là seule qui est accompagnée de la production de la plus grande quantité de chaleur est produite à l'exclusion des autres; mais ceci a été mille et mille fois démontré inexact expérimentalement.

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE DES HYDRATES DE CARBONE

Par MM. Horace-T. Brown et G. Harris Morris.

(*Journal of the Chemical Society*, juin 1888; juillet et août 1889.)

PREMIÈRE PARTIE.

On ne connaît à l'heure actuelle avec certitude que très peu de données sur la vraie composition moléculaire de la majorité des hydrates de carbone. Il est évident que la méthode basée sur la détermination de la densité de la vapeur est inapplicable à ces composés, et les chimistes ont dû pour la plupart se contenter de la détermination de la valeur *minimum* de leurs molécules, d'après l'étude de leurs dérivés métalliques et acétyliques.

Musculus et Meyer (1) tentèrent de déterminer les valeurs relatives des molécules en observant le taux de diffusion de différents termes de ce groupe. Mais, bien que les résultats soient très intéressants, ils sont bien loin de présenter la solution du problème qui nous occupe.

Pour la *dextrose* et la *lévulose*, il existe bien des preuves positives de ce que leur composition moléculaire s'exprime par la formule $C^6H^{12}O^6$. Cela ressort de leur relation intime avec l'alcool hexahydrique, le *mannitol*, et de l'étude, récemment entreprise par Kiliani, de leurs cyanhydrines qui fournissent des *hydroxyacides*, contenant sept atomes de carbone.

En ce qui concerne les hydrates de carbone supérieurs, les connaissances que nous possédons sur leurs poids moléculaires sont entièrement indirectes. Dans le cas d'*amidon* et des *dextrines*, nous sommes presque sûrs, d'après le mode de leur dédoublement sous l'action de la diastase et des acides étendus, que leur structure moléculaire doit être très complexe, et nous pouvons apprendre quelque chose sur la valeur *relative* de leurs molécules; mais c'est tout.

Dans ces derniers temps, Victor Meyer (2) et Auwers (3) ont appelé l'attention des chimistes sur une nouvelle méthode pour déterminer les poids moléculaires, méthode qui est applicable à toutes les substances organiques et rend spécialement de grands services là où la détermination de la densité de la vapeur est impossible. Cette méthode, proposée par Raoult (4), est le résultat de ses recherches approfondies sur les lois régissant le point de congélation des solutions étendues. Il est certes très étrange que ces importantes recherches aient jusqu'à récemment reçu si peu d'attention de la part des chimistes.

Déjà en 1788, Blagden (5) constata le fait que l'abaissement du point de congélation

---

(1) *Bulletin de la Société de chimie*, vol. 35, p. 370.
(2) *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1888, p. 856.
(3) *Berichte*, 1888, p. 860.
(4) *Annales de chimie et de physique*, 1883, p. 133; 1884, p. 66 à 124; 1885, p. 401; 1886, p. 289 et 317; *Comptes rendus*, 1882, p. 1517; 1885, p. 1056; 1886, p. 1307.
(5) *Philos. Trans.*, t. 78, p. 277.

des solutions aqueuses de sels inorganiques était proportionnel au poids de la substance dissoute dans une quantité donnée d'eau. En 1871-1872, de Coppet (1) démontra que, dans les cas où cet abaissement du point de congélation était opéré avec une quantité déterminée de substance dissoute dans 100 grammes d'eau, le résultat qu'il appelle « coefficient d'abaissement » était constant pour la même substance, et que les coefficients pour des substances différentes étaient en rapport simple de leurs poids moléculaires. Ce fut Raoult qui montra clairement ce qu'étaient ces rapports, et qui étendit cette recherche à des substances organiques et à des solvants autres que l'eau.

En peu de mots, la conception de Raoult peut être résumée comme il suit :

Lorsque certaines quantités de la même substance sont successivement dissoutes dans un solvant sur lequel elles n'exercent pas d'action chimique, il se produit un abaissement progressif du point de congélation, et cet abaissement est *proportionnel au poids de la substance dissoute dans un poids constant de solvant.* En d'autres termes, l'abaissement de la congélation dépend uniquement des masses respectives de substance et de solvant, et est indépendant de la température.

Soit C l'abaissement du point de congélation d'une solution P, le poids en grammes de la substance anhydre dans 100 grammes de solvant alors que la substance existe en solution à l'état anhydre. Le quotient $\frac{C}{P} = A$, que Raoult appelle « coefficient d'abaissement brut », représente alors l'abaissement de la congélation produit par 1 gramme de substance dans 100 grammes de solvant. Si on multiplie ce quotient $\frac{C}{P} = A$ par le poids moléculaire du corps dissous M, on obtient l'abaissement que produirait 1 molécule de la substance dissoute dans 100 grammes de solvant (2). C'est « l'abaissement moléculaire vrai », qui est désigné par T.

On a alors :

$$T = \frac{C}{P} \times M.$$

Raoult affirme que cette formule est sensiblement correcte, même pour des substances qui n'existent pas en solution à l'état anhydre, pourvu qu'on prenne des solutions assez étendues pour que l'abaissement de la congélation C, soit d'environ 1° centigrade.

La valeur de T varie avec la nature du solvant, *mais avec le même solvant, elle reste constante pour de nombreux groupes de composés* et peut par conséquent être considérée comme quantité connue.

D'autre part, le *coefficient* d'abaissement $\frac{C}{P}$ ou A peut être obtenu expérimentalement, de telle sorte que, si le poids moléculaire M de la substance est inconnu, il peut être calculé d'après la formule :

$$M = \frac{T}{A}.$$

Parmi les poids moléculaires possibles de la substance examinée, on choisira celui qui se rapproche le plus de $\frac{T}{A}$.

En employant cette méthode pour la détermination du poids moléculaire d'une substance, on peut se servir comme solvant de n'importe quel liquide, à condition qu'il soit capable de se solidifier à une température définie. Il suffit simplement de connaître la valeur T pour ce solvant particulier et pour certains groupes de corps analogues à

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. 23, p. 25-26.

(2) Par « 1 molécule de substance » dissoute dans 100 grammes d'eau, Raoult entend le poids de la substance exprimé par un nombre de grammes égal à son poids moléculaire.

celui qu'il s'agit d'étudier. Les solvants que Raoult recommande dans son mémoire le plus récent sont l'eau, l'acide acétique et la benzine.

En employant l'eau comme solvant, Raoult a trouvé que, pour *les sels inorganiques*, les valeurs de T sont au nombre de six, correspondant à certains groupes bien définis de sels; avec la benzine, il n'y a que deux valeurs de T, et, avec l'acide acétique, T a une seule valeur constante pour tous les composés inorganiques. Dans le cas de composés *organiques*, les valeurs respectives de T pour les solvants ci-dessus mentionnés restent, à peu d'exceptions près, constantes. Ces valeurs sont les suivantes :

	T
Eau	19
Acide acétique	39
Benzine	49

Raoult a examiné un grand nombre de substances organiques dont les poids moléculaires ont été établis par la détermination de leurs densités des vapeurs, et les résultats obtenus mettent remarquablement en lumière la précision et l'application générale de sa méthode.

En déterminant la valeur de T pour l'eau, Raoult a trouvé, pour le sucre de canne, le sucre interverti, le sucre de lait et le mannitol, des nombres qui indiquaient que les formules généralement assignées à ces substances expriment leur composition moléculaire; mais il n'attache pas une importance spéciale à ces expériences et ne semble pas avoir étudié à ce point de vue d'autres hydrates de carbone. Il nous a donc paru très intéressant, vu l'état actuel de nos connaissances sur cet important groupe de substances, de soumettre ses différents termes à l'examen par une méthode qui promet, dans un avenir prochain, de jeter beaucoup de lumière sur la composition moléculaire des substances organiques non volatiles.

Grâce à la facilité relative avec laquelle la plupart des hydrates de carbone, à l'exception de la dextrose et de la lévulose, s'hydrolysent, l'acide acétique n'a pas pu être employé comme solvant, et notre choix s'est forcément trouvé limité à l'emploi de l'eau. Sauf l'acide oxalique et les amines, tous les corps examinés par Raoult en solution aqueuse donnent des résultats normaux.

Le mode opératoire que nous avons adopté est très simple et est essentiellement le même que celui décrit par Auwers (1), avec cette différence que, lorsqu'on opère en solutions aqueuses, il n'est pas nécessaire de prendre des précautions spéciales en vue d'exclure l'air.

On prépare une solution de l'hydrate de carbone, contenant un poids connu de substance dans 100 centimètres cubes du liquide. On introduit 120 centimètres cubes environ de cette solution dans un gobelet mince d'environ 400 centimètres cubes de capacité, fermé par un bouchon en caoutchouc qui est percé de trois trous. Dans l'un de ces trous on place une baguette de verre et dans l'autre un thermomètre gradué en *vingtièmes de degré* centigrade. Le gobelet est plongé dans un mélange de glace et de saumure à une température de 2° à 3° inférieure au point de congélation de la solution, que l'on laisse refroidir de 0.5° à 1° au-dessous de son point de congélation. On introduit alors par le troisième trou un fragment de glace provenant de la congélation d'une portion de la même solution dans un tube à essais refroidi, et l'on remue violemment le liquide. Aussitôt que la congélation commence, le thermomètre monte très rapidement, et en peu de secondes s'arrête au point de congélation vrai de la solution. On a le soin de régler toujours la concentration de la solution de façon que l'abaissement ne dépasse jamais 1° à 2° au-dessous du zéro.

Soit : C l'abaissement observé du point de congélation ;
x le poids de la substance en grammes dans 100 centimètres cubes de la solution ;
y le poids de l'eau en grammes dans 100 centimètres cubes de la solution.

(1) *Berichte*, 1888, p. 712.

Le « coefficient d'abaissement » s'exprime alors par l'équation :

$$\frac{C \times y}{x \times 100} = \frac{C}{p} = A,$$

et le poids moléculaire M de la substance par :

$$M = \frac{10}{A}.$$

Le poids moléculaire de la dextrose pouvant être considéré comme bien établi, il sera intéressant de voir, en premier lieu, jusqu'à quel point la méthode de Raoult confirme la formule $C^6H^{12}O^6$, généralement adoptée.

Dans toutes les expériences qui suivent :

La colonne E indique la température observée,
— C indique l'abaissement du point de congélation, *corrigé* (1),
— A indique le « coefficient d'abaissement »,
— M indique le poids moléculaire déduit de l'expérience.

Dextrose, $C^6H^{12}O^6$. M = 180.

Point de congélation de l'eau employée : 0°000.

a) Concentration de la solution : 12 gr. 616 de dextrose dans 22 gr. 25 d'eau.

E.	C.	A.	M.
— 1.450°	1.450°	0.106	179.

b) Concentration de la solution : 8 gr. 3704 de dextrose dans 94 gr. 86 d'eau.

— 0.945	0.945	0.107	177
— 0.940	0.940	0.106	179.

c) Concentration de la solution : 4 gr. 1140 de dextrose dans 97 gr. 47 d'eau.

— 0.445	0.445	0.103	184
— 0.440	0.440	0.101	182.

(Moyenne.)	Théorie : $C^6H^{12}O^6$
A = 0.1052	A = 0.106
M = 180.2	M = 180.0.

Ces expériences montrent très clairement la concordance des résultats obtenus par cette méthode, quand même les solutions varient considérablement dans leurs densités.

Si la dextrose avait été une substance inconnue, dont les dérivés n'auraient pas été étudiés et pour laquelle on n'aurait eu que la formule empirique CH^2O déterminée par combustion, nous n'aurions pas hésité à choisir parmi les poids moléculaires possibles — 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, etc., — le seul qui se rapproche le plus de la valeur observée M = 180, avec la formule $C^6H^{12}O^6$.

La dextrose manifeste à un haut degré le phénomène de *birotation*. L'action sur la lumière polarisée d'une solution fraîchement préparée de dextrose cristallisée est deux fois grande comme celle qu'exerce la même solution après avoir été abandonnée à elle-même pendant plusieurs heures.

Le phénomène de birotation n'a jamais reçu d'explication physique, et, comme il nous semblait qu'il pouvait bien être dû à la modification intime de la molécule en solution, nous avons soumis à la méthode de Raoult des solutions fraîchement préparées dans lesquelles quantités de dextrose birotatoire ont concurremment été déterminées au moyen d'un polariscope.

(1) La correction appliquée dans ce cas est la différence entre le point de congélation de la solution et celui de l'eau déterminé dans le même appareil et dans des conditions exactement semblables.

Point de congélation de l'eau employée : + 0.025°.

Concentration de la solution : 10 gr. 013 de dextrose dans 93 gr. 85 d'eau.

	E.	C.	A.	M.
(a)...	— 1.115°	1.140°	0.106	180

[α] j au moment de l'expérience, 105°6 = 72.6 pour 100 de *dextrose birotatoire.*

	E.	C.	A.	M.
(b)...	— 1.115°	1.140°	0.106	180

[α] j au moment de la seconde expérience, 97°2 = 58.6 pour 100 de *dextrose birotatoire.*

		Théorie : $C^6H^{12}O^6$
A =	0.106	0.106
M =	180.000	180.000

Ces nombres montrent clairement que, quelle que soit la cause de la birotation, elle ne peut certainement pas être attribuée à la condensation de la molécule.

Sucre de canne, $C^{12}H^{22}O^{11}$. M = 342.

Point de congélation de l'eau employée : 0°000.

a) Concentration de la solution : 13 gr. 052 de substance dans 91 gr. 98 d'eau.

E.	C.	A.	M.
— 0.825°	0.825°	0.059	322
— 0.835	0.835	0.058	328

b) Concentration de la solution : 10 gr. 1410 de substance dans 93 gr. 77 d'eau.

— 0.600°	0.600°	0.055	345

c) Concentration de la solution : 8 gr. 2580 de substance dans 94 gr. 43 d'eau.

— 0.500	0.500	0.057	333
— 0.490	0.490	0.056	340

d) Concentration de la solution : 6 gr. 064 de substance dans 96 gr. 28 d'eau.

— 0.355	0.355	0.056	340
— 0.350	0.350	0.055	345

	(Moyenne.)	Théorie : $C^{12}H^{22}O^{11}$
A =	0.0562	0.0555
M =	337.5000	342.0000

La formule empirique $C^{12}H^{22}O^{11}$, représente évidemment la molécule de sucre de canne en solution, et nos résultats ne confirment pas par conséquent la supposition, formulée par Winter (1), que la molécule de sucre de canne est plus complexe que cela.

Sucre interverti.

Le poids moléculaire du sucre de canne étant 342, et celui de la dextrose 180, il semblait presque certain que la méthode de Raoult, appliquée au sucre interverti, donnerait une valeur M = 180, et que la valeur de A deviendrait, pendant le processus d'inversion, le double de ce qu'elle a été pour le sucre de canne.

Pour élucider ce point, nous avons déterminé l'abaissement du point de congélation d'une solution de sucre de canne avant et après l'inversion qui a été opérée à l'aide d'une petite quantité d'*invertase* (2).

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, vol. 244, p. 308; *Moniteur scientifique.*

(2) L'invertase s'obtient aisément en triturant de la levure solide fraîche avec du sable fin, faisant digérer la masse pâteuse avec de l'eau à la température ordinaire pendant plusieurs heures, filtrant et précipitant par de l'alcool à 80 pour 100. On lave le précipité avec de l'alcool, on déshydrate à l'aide de l'alcool absolu et l'on dessèche dans le vide sur de l'acide sulfurique. Préparée de cette façon, l'invertase présente une substance blanche et friable complètement soluble dans l'eau et intervertissant aisément plusieurs centaines de fois son poids de sucre de canne.

Voici les résultats obtenus :

Solution de sucre de canne avant l'inversion.

Point de congélation de l'eau : + 0°025.

Concentration de la solution : 1 gr. 9818 de sucre dans 96 gr. 94 d'eau.

E.	C.	A.	M.
— 0.270°	0.295°	0.058	328
— 0.275	0.300	0.058	328

A = 0.058
M = 328.000

Théorie : $C^{12}H^{22}O^{11}$
0.0555
342.0000

Cette solution a complètement été intervertie par 0 gr. 030 d'invertase, le volume restant le même.

Solution de sucre de canne après l'inversion.

Point de congélation de l'eau : 0°,025.
Concentration de la solution : 5 gr. 344 de sucres dans 96 gr. 72 d'eau.

E.	C.	A.	M.
— 0.585°	0.610°	0.110	173
— 0.580	0.605	0.109	175

(Moyenne.)
A = 0.1093
M = 174.3000

Théorie : $C^6H^{12}O^6$
0.1060
180.000

Cette expérience prouve que la valeur de M est, pour la lévulose comme pour la dextrose, égale à 180.

Maltose, $C^{12}H^{22}O^{11}$. M = 342.

Il est hors de doute que ce sucre est une saccharose ayant la même composition centésimale que le sucre de canne; mais la question de savoir si ces deux composés sont métamériques ou polymériques reste jusqu'ici non résolue. Les dérivés métalliques et les composés acétyliques de la maltose tendent à prouver que la formule la plus simple possible, $C^{12}H^{22}O^{11}$, exprime sa composition moléculaire. Mais Hertzfeld (1) a récemment révoqué en doute cette manière de voir. De ses expériences sur le mode dont se comporte la maltose avec la solution de Fehling, il tire la conclusion qu'une formule moléculaire au moins trois fois aussi grande doit être assignée à la maltose. Pour résoudre cette question par l'expérience directe, nous avons fait les déterminations suivantes :

Point de congélation de l'eau : + 0°,030.

a) Concentration de la solution : 15 gr. 785 de maltose dans 90 gr. 40 d'eau.

E.	C.	A.	M.
— 1.010°	1.040°	0.059	322
— 1.000	1.030	0.059	322
— 1.005	1.035	0.059	322

b) Concentration de la solution : 10 gr. 499 de maltose dans 93 gr. 68 d'eau.

— 0.635	0.665	0.059	322

(1) *Liebig's Annalen*, vol. 220, p. 220.

c) Concentration de la solution : 5 gr. 124 de maltose dans 96 gr. 89 d'eau.

— 0.285	0.315	0.059	322

(Moyenne.)	Théorie : $C^{12}H^{22}O^{11}$
A = 0.059	0.0555
M = 322.000	342.0000

Ces expériences prouvent d'une façon concluante que les molécules de sucre de canne et de maltose, étant en solution, sont de valeur égale, et que, par conséquent, ces substances sont métamériques et non polymériques. Nous devons donc attribuer la différence de leurs propriétés à l'arrangement différent des atomes dans leurs molécules.

Sucre de lait, $C^{12}H^{22}O^{11}$. M = 342.

Point de congélation : + 0°,030.
Concentration de la solution : 10 gr. 263 de sucre dans 93 gr. 59 d'eau.

E.	C.	A.	M.
— 0.580°	0.610°	0.055	345
— 0.585	0.615	0.055	345

	Théorie : $C^{12}H^{22}O^{11}$
A = 0.055	0.0555
M = 345.000	342.0000

Ces résultats montrent que la formule généralement attribuée au sucre de lait exprime sa composition moléculaire et que les trois sucres du groupe saccharose — sucre de canne, maltose et sucre de lait — ont le même poids moléculaire.

Arabinose, $C^5H^{10}O^5$. M = 150.

Ce sucre, qui est le produit de l'action d'un acide étendu sur la gomme arabique, a longtemps été considéré comme répondant à la formule $C^6H^{12}O^6$. Les recherches récentes de Kiliani ont établi le fait que l'arabinose est un composé qui ne contient que cinq atomes de carbone et qu'il est représenté par la formule $C^5H^{10}O^5$.

Nous avons soumis cette substance à la méthode de Raoult, après nous être assurés de sa pureté. Voici les résultats que nous avons obtenus :

Point de congélation : + 0°,030.
Concentration de la solution : 4 gr. 1355 de substance dans 97 gr. 45 d'eau.

E.	C.	A.	M.
— 0.510°	0.540°	0.127	149.6
— 0.505	0.535	0.126	150.7

(Moyenne.)	Théorie : $C^5 10^5 O^5$
A = 0.1263	0.126
M = 150.3000	150.300

Ces nombres confirment pleinement les conclusions de Kiliani.

Raffinose.

Ce sucre, qui se rencontre dans les mélasses du sucre de betterave et dans les graines de différentes plantes, a été l'objet de bien des études. Il cristallise en aiguilles ou prismes bien définis. Les analyses ont donné des nombres répondant à la formule $C^{18}H^{32}O^{16}$, 5 H^2O ou à un multiple de cette formule. On admettait de préférence la molécule exprimée par deux fois cette formule.

M. le docteur Griess a eu l'obligeance de nous fournir un spécimen de raffinose cristallisée pure.

Cette substance avait un pouvoir rotatoire d'$[\alpha]_j = 116°,6$ ou $[\alpha]_D = 104°,6$, qui concordait complètement avec les nombres trouvés par Tollens pour la raffinose hydratée.

Point de congélation de l'eau : + 0°,030.

Concentration de la solution : 8 gr. 2225 de raffinose hydratée dans 94 gr. 51 d'eau.

E.	C.	A.	M.
0.280°	0.310°	0.0356	533
0.290	0.320	0.0367	518

(Moyenne.)	Théorie : $C^{18}H^{32}O^{16}, 5\,H^2O$
A = 0.036	0.032
M = 528.000	594.000

Nos résultats prouvent que la molécule de la raffinose se rapproche de la formule ci-dessus.

Mannitol, $C^6H^{14}O^6$. M = 182.

Quoique cette substance ne soit pas, proprement dit, comprise dans la définition d'hydrate de carbone, ses relations avec ce groupe sont d'une nature tellement intime, la grandeur et la constitution de sa molécule ont été si exactement déterminées d'après ses réactions, que nous avons cru utile de la comprendre dans notre recherche.

Point de congélation de l'eau : + 0°,030.

Concentration de la solution : 7 gr. 5382 de substance dans 95 gr. 09 d'eau.

E.	C.	A.	M.
— 0.805°	0.835°	0.105	181

	Théorie : $C^6H^{14}O^6$
A = 0.105	0.104
M = 181.000	182.000

L'application de cette nouvelle méthode à la détermination du poids moléculaire de l'amidon et des produits non cristallisables de sa transformation — amidon soluble, dextrines et maltodextrines — semblait promettre beaucoup, étant donné que les chimistes sont bien loin d'être d'accord sur la vraie nature de ces composés. Cependant, nous avons rencontré quelques difficultés dans cette partie de notre recherche, grâce au poids moléculaire très élevé que ces substances possèdent évidemment. Comme conséquence, le point de congélation des solutions même très fortes s'abaisse tellement peu qu'il est nécessaire, avant d'assigner une valeur numérique approximativement exacte à nos résultats, de déterminer les limites de l'erreur inhérente à cette méthode, erreur qui augmente manifestement avec le poids moléculaire de la substance.

DEUXIÈME PARTIE

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons exposé les résultats qui ont été obtenus en appliquant la méthode de Raoult à la détermination des poids moléculaires de quelques hydrates de carbone. On a vu que les nombres obtenus concordaient très bien avec ceux généralement adoptés pour exprimer ces valeurs et que, dans quelques cas spéciaux, notamment dans le cas de l'*arabinose* et celui de la *raffinose*, cette méthode pouvait décider entre les formules discutées.

Dans le cours de l'année dernière (1888), la méthode de Raoult a été largement employée par des chimistes pour des classes très différentes de composés, et, partout où il était possible de comparer les résultats avec ceux fournis par la méthode basée sur la détermination de la densité de la vapeur, la concordance a été parfaite au point de justifier une recrudescence de confiance dans la méthode de Raoult.

Presque en même temps que nous, Tollens et Mayer (1) ont déterminé les poids moléculaires de la raffinose, du sucre de canne et du sucre de lait par la méthode de réfrigération, et sont arrivés pratiquement aux mêmes résultats que nous. Tout dernièrement, Tollens, Mayer et Wheeler (2) ont confirmé nos nombres relatifs à l'arabinose et ont déterminé le poids moléculaire de la xylose.

De Vries (3) a appliqué avec succès à la raffinose une méthode entièrement différente, qui est basée sur la détermination de la pression osmotique des solutions. Les recherches de de Vries et Van't Hoff ont démontré que des solutions de pression osmotique égale ont même point de congélation et même densité de la vapeur. Ces sortes de solutions ont reçu le nom de solutions isotoniques. De Vries détermine le poids moléculaire d'une substance donnée en comparant sa concentration isotonique avec celle d'une autre substance à poids moléculaire connu, et appartenant au même groupe osmotique.

La concentration isotonique est mesurée microscopiquement, en déterminant la force que doit avoir la solution pour *plasmolyser* certaines cellules végétales turgescentes, c'est-à-dire pour produire la séparation de la membrane protoplasmique et de la paroi cellulaire par la diffusion de l'eau de la sève cellulaire dans la solution sous expérience. De cette façon, de Vries a obtenu pour la raffinose des nombres indiquant un poids moléculaire 595.7, qui correspond presque exactement au nombre théorique demandé par la formule $C^{18}H^{32}O^{16}$, 5 H^2O et concorde avec les résultats que nous avons obtenus par la méthode de Raoult.

Nous allons maintenant décrire les résultats que nous a fournis cette méthode dans l'étude de quelques autres substances appartenant au groupe d'hydrates de carbone.

Le mode opératoire a été le même que celui décrit dans la première partie de notre mémoire. Seulement, dans nos expériences récentes, nous avons employé un thermomètre gradué en cinquantièmes de degré et sur lequel on pouvait lire, à l'aide d'un télescope, des températures correspondant à 0°,004.

Galactose, $C^6H^{12}O^6$. M = 180.

Ce sucre est l'un des produits de la transformation du sucre de lait, $C^{12}H^{22}O^{11}$, par des acides étendus. La dextrose en est l'autre produit.

Il a été cristallisé dans l'alcool et desséché dans le vide. Pour une solution contenant 10 grammes de galactose pour 100 centimètres cubes, nous avons trouvé :

[α] *j* à 19° centigrades	89.47°
[α] D à 19° centigrades	80.69

Point de congélation de l'eau employée : + 0°,060.
Concentration de la solution : 10 grammes de galactose dans 93 gr. 87 d'eau.

E.	C.	A.	M.
— 1.090°	1.150°	0.108	176
— 1.080	1.140	0.107	177.5

(Moyenne.)	Théorie : $C^6H^{12}O^6$
A = 0.1073	0.106
M = 177.0000	180.000

Inuline, *n* $C^6H^{10}O^5$ ou $C^{36}H^{62}O^{31}$.

La formule généralement attribuée à l'inuline est *n* $C^6H^{10}O^5$; mais les recherches de Kiliani (4) ont fait ressortir que cette substance fournit à la combustion moins de

(1) *Berichte*, 1888, p. 1566.
(2) *Berichte*, 1888, p. 3508.
(3) *Comptes rendus*, t. 106, p. 751.
(4) *Liebig's Annalen*, vol. 205, p. 145.

carbone et plus d'hydrogène que ne comporte cette formule. Les nombres qu'il a obtenus pour la substance pure desséchée de 100 à 130° centigrades sont extrêmement concordants. Ils se rapportent incontestablement à une formule dont la plus simple expression est $C^{36}H^{62}O^{31}$ ou $6\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$, et cette composition reste inaltérée même après dessiccation à 130° dans un courant d'hydrogène. Voici les résultats que nous avons obtenus en traitant, d'après la méthode de Raoult, l'inuline préalablement desséchée à 130° jusqu'à poids constant :

Point de congélation de l'eau employée : + 0°,060.

Concentration : 15 gr. 079 d'inuline dans 91 gr. 9 d'eau.

E.	C.	A.	M.
— 0.084°	0.144°	0.0088	2159

Nous avons fait une seconde détermination après avoir encore une fois purifié la substance par dissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool.

Point de fusion de l'eau employée : + 0°,120.

17 gr. 614 d'inuline dans 105 gr. 7 d'eau.

— 0.024°	0.144°	0.0086	2209
— 0.026	0.146	0.0088	2159

Théorie :

$C^{36}H^{62}O^{31}$ .... M = 990.0

2 $C^{36}H^{62}O^{31}$ .... M = 1980.0

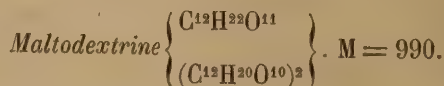
3 $C^{36}H^{62}O^{31}$ .... M = 2970.0

Nous croyons que nos résultats nous autorisent à assigner à l'inuline une formule deux fois grande comme celle qui lui est attribuée par Kiliani, c'est-à-dire 2 $C^{36}H^{12}O^{31}$.

Dans un autre mémoire (1), nous avons appelé l'attention sur la grande similitude qui existe, au point de vue des propriétés physiques, entre l'amylodextrine et l'inuline. Nous connaissons maintenant qu'elles sont des composés possédant le même poids moléculaire, et, examen fait de toutes les données acquises, nous sommes portés à considérer l'inuline comme une substance très analogue dans sa composition à l'amylodextrine, et à attribuer à ces deux composés les formules suivantes :



Le groupe amyline et le groupe amylon contenus dans ces substances jouissent de propriétés optiques très différentes et se comportent différemment avec la liqueur cupropotassique. Les produits finaux de leur transformation sous l'action des acides étendus sont également très différents; dans un cas, c'est la dextrose; dans l'autre, c'est la lévulose (2).



Nous avons décrit dans un mémoire antérieur (3) cette substance, qui se rencontre

---

(1) *Moniteur scientifique*, livraison 574, octobre 1889.

(2) Si notre manière de voir est correcte, il s'ensuivra que l'inuline est un produit d'hydratation d'un hydrate de carbone inconnu, et qu'elle est à cette substance ce que l'amylodextrine est à l'amidon. Les expériences de Draggendorff et les expériences plus récentes de Green (*Ann. Bot.*, 1888) rendent très probable la supposition que l'inuline ne s'hydrate pas directement en lévulose sous l'influence des acides étendus, mais fournit une série de produits intermédiaires.

(3) *Journ. Chem. Soc.*, 1885, p. 560.

parmi les produits de transformation de l'amidon lorsque l'action de la diastase est limitée.

Le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur spécifiques de la maltodextrine sont représentés par :

$[\alpha]\ j$ 3.86	193.1°
k 3 86	21.1

Nous sommes arrivés à la conclusion que la maltodextrine est constituée par un groupe amylon et deux groupes amyline.

La détermination du poids moléculaire de la maltodextrine d'après la méthode de Raoult a pleinement confirmé notre manière de voir, ainsi que l'attestent les résultats suivants :

Point de congélation de l'eau employée : + 0°,060.

Concentration de la solution : 8 gr. 6114 de maltodextrine dans 94 gr. 71 d'eau.

E.	C.	A.	M.
— 0.118°	0.178°	0.0195	974
— 0.120	0.180	0.0198	960

(Moyenne.)	Théorie : $\left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{22}O^{11} \\ (C^{12}H^{20}O^{10})^2 \end{array} \right.$
A = 0.0197	0.0191
M = 965.0000	990.0000

Amidon, $n(C^{12}H^{20}O^{10})$.

Grâce à la nature très visqueuse de l'empois d'amidon et à l'augmentation de cette viscosité aux températures basses, il est absolument impossible de se servir de la méthode de Raoult pour déterminer son poids moléculaire. Nos expériences directes sur cet hydrate de carbone ont, en conséquence, été limitées à la modification connue sous le nom d'amidon soluble et qui a été préparée à l'état pur d'après la méthode de Lintner, décrite dans notre mémoire sur l'amylodextrine.

Malgré la parfaite limpidité des solutions d'amidon soluble à la température ordinaire, elles deviennent également visqueuses étant refroidies à 0°, à l'état de concentration plus ou moins considérable. Nous avons trouvé qu'il était impossible d'opérer sur une solution contenant plus de 3 gr. 5 de substance pour 100 centimètres cubes.

Quoique des expériences isolées aient donné pour A des valeurs concordantes de 0.0009 (corrigé), nombre qui correspond à un poids atomique de 20,000 à 30,000, les erreurs d'expérience sont tellement grandes en comparaison des nombres observés qu'il est impossible d'avoir confiance dans les résultats, quelque grand que soit le soin avec lequel les expériences sont effectuées.

Il semblait ainsi possible que la méthode de Raoult n'était pas applicable à des substances aussi colloïdales qu'est l'amidon.

Pour mettre en lumière ce dernier point, nous avons fait quelques expériences avec un autre corps colloïdal, un acide arabinique possédant un pouvoir rotatoire droit d'$[\alpha]_j$ = 61°,16. Les résultats suivants ont été obtenus :

Point de congélation de l'eau employée : + 0°,060.

Concentration : 11 gr. 928 d'acide arabinique dans 92 gr. 50 d'eau.

E.	C.	A.	M.
— 0.310°	0.340°	0.0263	722
— 0.315	0.315	0.0267	712

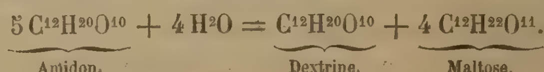
On voit que l'acide arabinique, qui jouit de propriétés colloïdales très marquées, exerce une influence appréciable sur l'abaissement du point de congélation. Nous en

avons tiré la conclusion que le peu d'action observé dans le cas de l'amidon soluble était réellement dû à la grande complexité de la molécule.

Comme il était impossible d'obtenir directement avec l'amidon soluble des nombres qui se rapprochassent plus ou moins de la vérité, nous avons été amené à employer des méthodes indirectes qui nous ont fourni des résultats plus satisfaisants.

Lorsque la molécule complexe de l'amidon est dédoublée par la diastase dans les conditions les plus favorables à sa complète hydratation, on arrive à un point d'équilibre, ou, plus strictement parlant, à un point d'arrêt, où la quantité de dextrine produite correspond *au cinquième* en poids de l'amidon employé, c'est-à-dire où les produits mélangés ont un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{j\,3.86} = 162°,6$ et un pouvoir réducteur $k_{3.86} = 49.3$.

Dans sa forme la plus simple, cette réaction est exprimée par l'équation suivante :



$$\underbrace{5\,C^{12}H^{20}O^{10}}_{\text{Amidon.}} + 4\,H^2O = \underbrace{C^{12}H^{20}O^{10}}_{\text{Dextrine.}} + \underbrace{4\,C^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Maltose.}}$$

Si la production de la dextrine et de la maltose pendant l'hydratation doit être considérée comme une dégradation moléculaire de l'amidon, — et il existe des preuves concluantes en faveur de cette hypothèse (1), — alors, quel que soit le mode dont se produit, en réalité, cette dégradation, nous sommes forcément amenés à la conclusion que *la molécule de dextrine stable formée dans la réaction ci-dessus est cinq fois moins grande que la molécule d'amidon soluble dont elle dérive.*

En conséquence, si nous pouvions déterminer la molécule de cette dextrine stable, nous pourrions déterminer indirectement la grandeur de la molécule d'amidon. Nous avons donc cherché à élucider ce point, et, comme on va voir, non sans succès.

Nous avons soumis de l'amidon à l'action de la diastase, en laissant aller la réaction jusqu'à sa limite la plus basse, et nous avons séparé la dextrine formée en précipitant par l'alcool jusqu'à élimination de la majeure partie de la maltose. A l'analyse, la dextrine a donné les nombres suivants :

$[\alpha]\ j\ 3.86$	209.3°	Un mélange de	Maltose	8.16	exige	$[\alpha]\ j\ 3.86$	210.6°
$k\ 3.86$	4.98		Dextrine	91.84		$k\ 3.86$	4.98
				100.00			

Cette dextrine a été traitée d'après la méthode de Raoult.

Point de congélation de l'eau employée : 0°,060.

a) Concentration : 6 gr. 788 de dextrine dans 95 gr. 90 d'eau.

E.	C.	A.	A′ (2)	M.
+ 0.008°	0.052°	0.0073	0.0031	6333

(1) Voir l'appendice.

(2) A′ représente le coefficient d'abaissement de la dextrine après soustraction du nombre représentant la maltose qu'elle contient. Cette correction des résultats ne peut évidemment être opérée que lorsque l'effet total produit par un mélange de substances sur l'abaissement du point de congélation est la somme des effets produits séparément par chacun des composants. Raoult a déjà démontré qu'il en est ainsi ; mais il nous a semblé utile de confirmer ce fait pour les hydrates de carbone.

Nous avons préparé à cet effet : 1° une solution de dextrose, 2° une solution de sucre de canne et 3° un mélange de ces deux solutions.

1° *Dextrose.*

Point de congélation de l'eau employée + 0.085°.

Concentration : 11 gr. 295 de substance dans 93 gr. 06 d'eau.

E.	C.	A.	M.
— 1.255°	1.340°	0.110	173

2° *Sucre de canne.*

Concentration : 13 gr. 717 de substance dans 91 gr.57 d'eau.

— 0.820°	0.905°	0.060	310

b) Concentration : 17 gr. 758 de la même dextrine dans 89 gr. 29 d'eau.

E.	C.	A.	A'.	M.
— 0.088°	0.148°	0.0074	0.0031	6130

Une autre dextrine basse préparée d'une façon analogue a donné les résultats suivants :

Analyse :

[α] *j* 3.86........	211°.3	Maltose........	9.7	demande	[α] *j* 3.86.......	209°.5
k 3.86........	5°.87	Dextrine.......	90.3		*k* 3.86.......	5°.87
			100.0			

Point de congélation de l'eau employée : + °0060.

Concentration : 20 gr. 743 de substance dans 87 gr. 50 d'eau.

E.	C.	A.	A'.	M.
— 0.130°	0.190°	0.0080	0.0030	6333
— 0.135	0.195	0.0082	0.0032	5937

Une troisième dextrine a donné :

— 0.250°	0.310°	0.0078	0.0030	6333

La valeur moyenne de M dans ces expériences sur les dextrines les plus basses est de 6221, et les nombres obtenus ne s'écartent pas beaucoup de la moyenne. La formule 20 $C^{12}H^{20}O^{10}$ demande un poids moléculaire égal à 6480, et nous croyons que les données expérimentales nous autorisent presque à adopter cette valeur.

La formule de l'amidon soluble sera par conséquent représentée par cinq fois la formule ci-dessus, c'est-à-dire par 5 $(C^{12}H^{20}O^{10})^{20}$, et son poids moléculaire sera exprimé par le nombre 32,400.

Ce nombre concorde presque avec l'approximation que nous avons obtenue dans la détermination directe du poids moléculaire de l'amidon soluble. On se rappelle que les résultats obtenus indiquaient un poids moléculaire situé entre 20,000 et 30,000.

Nous avons maintenant à considérer si la méthode de Raoult est capable de mettre en lumière les relations qui existent entre les dextrines. Il est d'une haute importance théorique de déterminer si ces corps constituent une série de polymères ou si elles sont métamériques l'une à l'autre.

Pour élucider ce point, nous avons préparé nombre de dextrines supérieures, provenant des transformations de l'amidon qui avaient été arrêtées aux phases initiales de l'hydratation.

Sans entrer dans les détails de ces expériences, nous ne citerons ici qu'un seul exemple :

Analyse :

[α] *j* 3.86....	210°.7	Un mélange de	Maltose.....	2.3	demande	[α] *j* 3.86....	214°.4
k 3.86....	1°.4		Dextrine....	97.7		*k* 3.86....	1°.4
				100.0			

3° *Dextrose et sucre de canne.*

Concentration : 5 gr. 647 de dextrose..... }
— 6 gr. 858 de sucre de canne } 12 gr. 505 de substance dans 92 gr. 32 d'eau.

E.	C.	A'.	M'.
— 1.040°	1.125°	0.083	231

Valeur de M' calculée d'après le poids moléculaire réel des constituants....... 260.8.

En dégradant une solution de cette dextrine avec une petite quantité de diastase, nous avons obtenu :

[α] j 3.86....	171°.1	Un mélange de	Maltose.....	72.2	demande	[α] j 3.86....	168°.34
k 3.86....	44°.04		Dextrine....	27.8		k 3.86....	44°.04
				100.0			

100 parties de la dextrine primitive ont par conséquent fourni à la dégradation jusqu'à la limite la plus basse, 71.5 parties de maltose, ce qui correspond à une dextrine provenant d'une saccharification dont les produits ont à peu près :

[α] j 3.86............... 1.900°, et k 3.86............... 24.0

Si cette dextrine est un polymère, ou un mélange de polymères, de la dextrine la plus basse, son poids moléculaire, ou le poids moléculaire moyen de ses constituants doit être 3 fois et demi grand comme celui de la dextrine la plus basse, c'est-à-dire 3 fois 1/2 × 6480 = 22,680.

Voici maintenant les résultats obtenus dans le traitement de cette dextrine d'après la méthode de Raoult.

Point de congélation de l'eau employée : + 0.085.

Concentration : 33 gr. 4005 de dextrine dans 77 gr. 96 d'eau.

E.	C.	A.	A'.	M (1).
— 0.100°	0.185°	0.0043	0.0031	6130

Dans le tableau suivant nous donnons les résultats obtenus en déterminant les poids moléculaires de quelques-unes des dextrines d'après la méthode de Raoult. La position occupée par chaque dextrine dans la série, position qui correspond à sa dégradation maxima par la diastase, est indiquée dans la sixième colonne.

NUMÉROS.	ANALYSE DE LA SUBSTANCE.		COMPOSITION POUR 100.		DÉGRADATION.		CONCENTRATION DE LA SOLUTION.		A	A'	M
	[α] j 3.86	k 3.86	Dextrine	Maltose.	100 parties de dextrine ont fourni de maltose :	Position moyenne de la dextrine.	Grammes de substance.	Grammes d'eau.	OBSERVÉ.	CORRIGÉ.	(DEXTRINE.)
1	209.5°	5.87	90.30	9.70	0	8	20.7430	87.50	0.0080	0.0030	6333
2	209.3	4.98	21.84	8.16	0	8	6.7880	95.90	0.0073	0.0030	6333
3	—	—	—	—	0	8	17.7580	89.29	0.0075	0.0032	5937
4	208.6	5.53	91.94	9.06	0	8	30.2217	81.78	0.0078	0.0030	6333
5	199.8	12.60	79.40	20.60	0	8	18.9900	88.52	0.0139	0.0032	5937
6	—	—	—	—	0	8	9.5666	94.23	0.0132	0.0029	6552
7	210.7	1.40	97.70	2.30	71.5	3-4	33.4005	77.96	0.0043	0.0031	6129
8	206.9	6.45	89.50	10.50	70.0	4	19.6040	88.18	0.0087	0.0032	5937
9	210.3	3.94	93.54	6.46	52.8	6	19.5640	88.20	0.0063	0.0030	6333
10	202.1	13.90	77.10	22.90	84.5	0	16.3730	90.12	0.0148	0.0030	6333

La comparaison des résultats obtenus avec les dextrines dites hautes et les dextrines dites basses, fait ressortir que la méthode de Raoult ne fournit pas de preuves en

(1) La correction du coefficient A a été faite dans la supposition que la petite quantité de substance réductrice contenue dans la dextrine était de la *maltose*. Mais si l'on admet que ce sont des maltodextrines, la valeur de M pour la dextrine sera *un peu inférieure* à celle donnée plus haut. En conséquence, le fait ne change rien dans les arguments basés sur cette expérience et les suivantes.

faveur de l'existence d'une différence quelconque entre les dimensions moléculaires des dextrines hautes et des dextrines basses. En fait, les nombres obtenus avec des dextrines occupant des positions très différentes dans la série, sont tout à fait identiques. Cependant, il ne faut pas oublier qu'à l'heure qu'il est, notre connaissance du mode dont se comportent les polymères étant soumis à cette méthode, n'est pas suffisamment avancée pour nous permettre d'affirmer avec certitude que la méthode de Raoult est applicable à la détermination des agrégats moléculaires dont serait formée, d'après nos suppositions, la dextrine.

Armstrong (1) a émis l'avis qu'après tout, la méthode de Raoult ne peut que constater la complexité moléculaire, lorsqu'il s'est produit un nouveau groupement atomique quelconque, comme dans le cas d'aldéhyde et de paraldéhyde, et qu'elle ne peut pas indiquer la grandeur d'un agrégat moléculaire formé par la juxtaposition de plusieurs molécules. Nous croyons que cette critique touche à peine le cas qui nous occupe, et cela pour les raisons suivantes :

Il n'existe, que nous sachions, aucun fait de nature à indiquer que le mode de connexion entre les groupes amyline de l'amidon soluble diffère de celui qui peut lier les mêmes groupes dans les dextrines, en supposant que celles-ci soient des polymères. Si, dans un cas, il y a nouveau groupement atomique, nous ne voyons pas la raison pour laquelle il n'y en aurait pas dans l'autre. D'autre part, si cette connexion n'est qu'une simple juxtaposition de molécules, dans un cas, pourquoi n'en serait-il pas de même dans l'autre ? En fait, il existe toutes sortes de raisons pour supposer que le mode d'union des groupes composants est le même dans tous les deux cas. En conséquence, si la méthode de Raoult nous fournit une preuve directe d'une grande différence de dimensions moléculaires entre l'amidon soluble et les dextrines, nous pouvons nous attendre à ce qu'elle nous indique également des différences dans les dimensions moléculaires des dextrines elles-mêmes, si toutefois celles-ci existent et résultent du dédoublement graduel de la molécule d'amidon, avec polymérisation des groupes amyline résiduels.

Le fait que la méthode de Raoult n'indique pas ces sortes de différences, tend à prouver, à notre avis, qu'après tout, les dextrines sont des métamères et non des polymères. Cette manière de voir admise, il devient nécessaire d'examiner jusqu'à quel point notre hypothèse antérieure du dédoublement de la molécule d'amidon doit être modifiée pour comprendre les nouveaux faits.

Dans un mémoire publié par l'un de nous et Heron en 1879 (1), nous avons émis l'avis que la formule la plus simple qui pût être assignée à l'amidon soluble était $10\,C^{12}H^{20}O^{10}$, et que, pendant l'hydratation sous l'action de la diastase, chacun de ces dix groupes amyline était successivement éliminé à l'état de maltose, tandis que les groupes amyline restants se polymérisaient pour former des dextrines de complexité toujours décroissante, de telle sorte que la dextrine, la dernière dans la série, constituât le cinquième de la molécule d'amidon primitive.

Dans un mémoire plus récent (2), après avoir étudié la maltodextrine et déterminé son rapport avec l'amidon et les dextrines, nous avons noté que l'hypothèse primitive était insuffisante pour expliquer tous les nouveaux faits, et nous avons proposé d'étendre l'idée première, tout en constatant que nous étions loin de la considérer comme définitive, et qu'elle exigerait sans doute un nouveau développement.

Dans ce mémoire, nous avons formulé l'hypothèse que la molécule d'amidon devait être considérée comme composée d'au moins cinq fois le groupe ternaire $(C^{12}H^{20}O^{10})$. Nous pensions que l'action de la diastase dans l'hydratation de cette molécule consistait dans l'hydratation et l'élimination successive des groupes $(C^{12}H^{20}O^{10})^3$ à l'état de maltodextrine et de maltose, tandis que les résidus de dextrine se polymé-

(1) *Journ. Chem. Soc.*, 1879, p. 646.
(2) *Ibid.*, 1885, p. 527.

risaient jusqu'à ce qu'on soit arrivé à la dextrine la plus basse qui ne s'hydratait que très lentement.

Il est évident que ces manières de voir doivent être considérablement modifiées, du moment que les dextrines dites hautes et les dextrines dites basses possèdent le même poids moléculaire, et il nous reste à examiner par quelle hypothèse nous pourrions arriver à expliquer toutes les différences connues dans les propriétés des dextrines, sans en même temps les considérer comme des polymères.

En 1879, O'Sullivan (1) a exprimé l'avis que le dédoublement de la molécule d'amidon par la diastase n'impliquait pas le décroissement successif des molécules de dextrine, et que dans ce cas nous avions affaire, non à une série de polymères, mais à une série de corps ayant le même poids moléculaire. La différence dans le mode dont ceux-ci se comportent avec la diastase doit être attribuée à *la différence dans l'arrangement de leurs molécules, différence qui ne se manifeste probablement que dans les solutions.*

O'Sullivan considère la molécule d'amidon soluble comme identique aux molécules de différentes dextrines, les groupes de molécules se modifiant pendant la transformation, de façon à donner invariablement la même grandeur à la molécule de dextrine formée.

Les nouveaux faits que nous avons exposés plus haut, tout en confirmant la manière de voir de Sullivan sur l'identité du poids moléculaire des dextrines, indiquent, d'autre part, que la molécule d'amidon soluble doit être beaucoup plus complexe que celle des dextrines, et que nous avons à chercher une autre explication des phénomènes de transformation de l'amidon que celle fournie par l'hypothèse compliquée du nouveau groupement moléculaire.

L'hypothèse suivante nous semble plus d'accord avec les faits.

Nous pouvons nous représenter la molécule d'amidon comme composée de quatre groupes amyline complexes, disposés autour d'un cinquième groupe semblable, qui forme le noyau moléculaire.

La première action de la diastase consiste à détruire cet assemblage et à mettre en liberté tous les cinq groupes amyline. Quatre de ces groupes sont capables de se transformer rapidement en maltose en passant par la maltodextrine, tandis que le groupe central résiste à l'influence des agents d'hydratation et constitue la dextrine stable ou basse qui, comme nous le savons, ne subit que très lentement l'action de la diastase. Nous regardons comme ayant une valeur égale tous les quatre groupes amyline facilement hydratables, et, dans leur état primitif, ils forment les dextrines dites hautes qui ne peuvent jamais être séparées de la dextrine basse par aucun procédé de fractionnement.

Chacun de ces cinq groupes d'amyline a pour formule $(C^{12}H^{20}O^{10})^{20}$ et pour poids moléculaire 6480, de telle sorte que la molécule entière d'amidon, ou, plus correctement parlant, la molécule d'amidon soluble est représentée par la formule $5\,(C^{12}H^{20}O^{10})^{20}$ et a un poids moléculaire = 32.400.

L'examen attentif de tous les faits que nous venons d'exposer, ainsi que des faits relatifs à la transformation de l'amidon par la diastase, démontrera, nous le croyons, qu'ils sont en accord avec l'hypothèse que nous avançons et qui peut servir de point de départ à de nouvelles recherches sur ce chapitre si intéressant de la chimie organique.

APPENDICE.

La diminution graduelle du poids moléculaire des produits d'hydratation d'un mélange de dextrines hautes et de dextrines basses ressort clairement de l'expérience suivante, dans laquelle une solution de dextrines a successivement été traitée par de

(1) *Journ. Chem. Soc.*, t. 35, p. 783.

petites quantités de diastase, et essayée de temps en temps d'après la méthode de Raoult.

Il a été tenu compte de la diastase ajoutée, mais le « coefficient d'abaissement » A, a été calculé d'après la méthode primitive de matière solide, en négligeant la fixation d'eau qui a lieu à mesure que l'hydration avance.

Concentration de la solution : 11 gr. 1335 de substance dans 93 gr. 28 d'eau.

	E.	C.	A.	M.
Avant l'addition de la diastase.............	+ 0.035°	0.050°	0.0043	4418
5 minutes après l'addition..................	+ 0.000	0.060	0.0050	3800
15 minutes après l'addition.................	— 0.010	0.070	0.0058	3276
15 heures après la première addition........	— 0.255	0.315	0.0263	722
16 heures après la première addition........	— 0.265	0.325	0.0272	698
1 heure après la deuxième addition..........	— 0.350	0.380	0.0318	597
1 heure après la troisième addition.........	— 0.410	0.410	0.0343	554

A. B.

ACADÉMIE DE MÉDECINE

Rapport sur un travail présenté à l'Académie de médecine, par MM. Cadéac et Albin Meunier, relatif à l'étude physiologique de la liqueur d'absinthe, au nom d'une Commission composée de MM. Ollivier et J.-V. Laborde, rapporteur.

I

MESSIEURS,

Vous nous avez chargés, mon collègue M. Ollivier et moi, d'examiner — pour vous soumettre notre appréciation — un travail qui vous a été présenté, dans la séance du 10 septembre dernier, par MM. Cadéac et Albin Meunier, et ayant pour sujet et pour titre :

Contribution à l'étude physiologique de la liqueur d'absinthe.

Nous avons mis d'autant plus d'empressement à cet examen, et à la communication de ses résultats contenus dans le présent rapport, qu'il s'agit, d'une part, d'une question d'un haut intérêt public et social, et en même temps scientifique, et que, d'un autre côté, les résultats et les conclusions des auteurs nous ont paru entachés d'une erreur grave, dont il importe de prévenir, au plus tôt, les conséquences pratiques.

En effet, le résultat dominant des recherches de MM. Albin Meunier et Cadéac, et la conclusion essentielle qu'il implique, et qui est fermement accentuée dans leur mémoire lu à l'Académie, c'est que l'essence d'absinthe qui entre ou doit entrer dans la constitution fondamentale de la liqueur qui, pour cela, lui emprunte son nom de liqueur d'absinthe, ne possède point les propriétés toxiques qui lui avaient été jusqu'à présent attribuées et reconnues; que ce n'est pas à elle, en conséquence, que revient la principale responsabilité des accidents dus à l'usage de la liqueur en question, mais bien à l'intervention d'un certain nombre d'autres essences, notamment et en première ligne, de l'essence d'anis et de badiane; si bien que, dans la pensée des auteurs, et dans l'expression nette de cette pensée, les accidents caractéristiques de la liqueur d'absinthe, couramment et classiquement représentés et connus sous le nom d'ABSINTHISME, devraient plutôt, et avec plus de raison, être dénommés *anisisme.*

D'où cette conséquence pratique, d'application simple et facile : chasser de la compo-

sition actuelle de la liqueur d'absinthe l'essence d'anis et de badiane (ce qui est tout un), ou les réduire au minimum relatif, et conserver l'essence d'absinthe, non seulement à cause de son innocuité personnelle et relative, mais parce qu'elle apporterait ses aimables qualités d'hilarante excitation à la liqueur, et qu'elle en serait un des correctifs.

Voici, d'ailleurs, les termes exacts et textuels de cette affirmation, qu'il importe d'autant plus de relever, qu'elle constitue, comme nous allons le voir, la base de la discussion :

« Nous sommes donc, disent textuellement les auteurs, en droit de conclure que la liqueur d'absinthe emprunte à l'*anis* la plus grande partie de ses propriétés narcotiques et toxiques... »

« L'essence d'absinthe et de coriandre (cette dernière est l'une des moins toxiques) interviennent comme correctifs, en raison de l'excitation vive, gaie et continue qu'elles produisent... L'essence d'absinthe surtout doit être relativement innocentée... »

Enfin, conclusion dernière :

« A considérer la formule type de la liqueur d'absinthe, les neuf essences ont incontestablement leur part de responsabilité dans les troubles qu'amène la liqueur, et qu'on a résumés sous le nom d'absinthisme; n'aurait-il pas été plus vrai de dire *anisisme?* C'est, en effet, l'essence d'anis qui est la cause principale des accidents les plus graves; si bien que, pour ralentir les progrès toujours croissants de l'absinthisme, il n'y aurait, peut-être, qu'à modifier la composition de la liqueur, en augmentant légèrement la composition des essences bienfaisantes et en diminuant la quantité d'anis, de badiane, de fenouil, etc... »

Ainsi, voilà qui est clair : l'essence d'absinthe fait partie des essences *bienfaisantes* qui composent la liqueur de ce nom... et c'est à tort, c'est par une erreur, que l'on pourrait dire grossière, tellement elle est courante, qu'on lui avait attribué la part prédominante, essentielle, dans les méfaits de ladite liqueur !...

Ainsi Magnan s'est trompé, lorsque, dans ses mémorables recherches basées sur l'expérimentation et sur la clinique, il a déterminé les propriétés épileptisantes et hallucinatoires qui plaçaient, comme toxique, l'essence d'absinthe hors de pair avec ses congénères; — car, pour le dire en passant, et nous y reviendrons, — Magnan n'a point négligé l'étude comparative des essences diverses qui interviennent dans la liqueur d'absinthe.

Ainsi, tous les auteurs — et ils sont nombreux à l'étranger comme en France — qui ont répété et confirmé, de tous points, les expériences de Magnan, ont été dupes d'une illusion profonde!... Et nous nous sommes singulièrement mépris nous-même, lorsque, reprenant récemment l'étude du sujet, nous étions amené à considérer l'essence d'absinthe comme le type des convulsivants de cette espèce, après avoir répété, avec Magnan lui-même, la démonstration expérimentale de ce fait devant un grand nombre de membres de la Société de médecine publique, qui en constataient la réalité éclatante !...

A ne considérer que ce passé de la question, les travaux et les données sur lesquels a été établi un fait qui pouvait être considéré comme des plns légitimement acquis, et enfin les noms qui s'attachent à ces travaux, peut-être y avait-il lieu — qu'il nous soit permis de le remarquer en passant — pour la presse scientifique (je ne parle que de celle-là comme étant vraiment autorisée) à réfléchir un peu, à y regarder de plus près, avant d'admettre d'emblée, comme démontrées et comme parole d'Évangile des conclusions qui ne tendent à rien moins qu'à révolutionner, de fond en comble, la science, sur un point de première importance en hygiène et toxicologie.

Il ne nous sera pas difficile — comme on va le voir — de justifier cette remarque, en entrant dans le fond de la discussion et de la critique que soulèvent les allégations de MM. Albin Meunier et Cadéac.

II

Je disais, il y a un instant, que Magnan avait apprécié l'action toxique de l'essence d'absinthe, comparativement avec celle des autres essences qui entrent habituellement et solidairement dans la composition de la liqueur.

Dès l'année 1864, dans ses premières recherches avec Marcé, publiées dans l'*Union médicale*, Magnan n'a eu garde de négliger cette étude comparative ; il l'a réalisée dans des expériences dont les résultats méritent d'autant plus d'être rappelés, qu'ils paraissent inconnus — à moins qu'ils aient cru devoir les négliger — des auteurs du mémoire qui nous occupe :

« Les principales substances, dit Magnan (1), qui composent la liqueur d'absinthe, d'après les recettes le plus généralement suivies, sont l'alcool et les essences d'anis et d'absinthe ; je ne parle point des autres substances qui entrent dans la composition de cette liqueur, telles que l'angélique, la badiane, etc., parce que leurs doses varient beaucoup, suivant les distillateurs, et parce que leur action n'est pas de déterminer les accidents qui nous occupent.

« Il s'agit donc de savoir la part d'action qu'il est juste d'attribuer à l'alcool, aux essences d'absinthe et d'anis. Eh bien ! l'expérimentation sur les animaux a donné les résultats les plus concluants. On a d'abord expérimenté avec chacune de ces substances séparément ; puis, comme l'essence d'anis est restée inoffensive, on a combiné l'alcool avec l'essence d'absinthe, c'est-à-dire les deux agents réellement actifs ; toutes les fois que ces substances ont été tolérées par l'estomac, elles ont donné lieu aux mêmes accidents.

« Pour l'essence d'anis, la tolérance a été si complète et l'innocuité si évidente, qu'il n'a pas été nécessaire de multiplier les expériences.

« Une première fois, on a injecté, à l'aide de la sonde œsophagienne, 6 grammes d'essence d'anis dans l'estomac d'un chien à jeun. L'animal, soumis à l'observation pendant plusieurs heures, n'a rien présenté de particulier.

« Dans une deuxième expérience, nous avons injecté de la même manière 22 grammes d'essence d'anis, dose énorme, sans doute, qui n'a donné lieu, pourtant, ni à des vomissements, ni à de la diarrhée, et qui n'a déterminé aucun accident convulsif.

« L'injection a été faite à 8 h. 40 du matin ; l'animal a eu, pendant une demi-heure, de l'écume aux lèvres, une respiration accélérée ; mais il a conservé ses allures habituelles, il n'a pas cessé d'être caressant, de sauter, de courir ; — à 11 heures, il a mangé avec sa voracité ordinaire et, à 4 heures de l'après-midi, il a eu deux selles molles, mais non diarrhéiques, jaunâtres, exhalant une odeur pénétrante d'anis (2).

« Si cette substance est restée inoffensive, il n'en a pas été de même de l'essence d'absinthe..., etc. »

Suivent les expériences sur cette dernière.

En 1869, dans ses *Conférences cliniques sur les maladies mentales et nerveuses, et en particulier sur l'alcoolisme, l'alcool et l'absinthe, l'épilepsie absinthique*, publiées dans la *Gazette des Hôpitaux* (3), Magnan revient sur cette question de la dissociation expérimentale des diverses essences qui entrent dans la liqueur d'absinthe et sur les effets comparatifs de leur action respective, en insistant sur la bénignité relative des effets de l'essence d'anis.

Enfin, plus récemment, dans sa magistrale communication sur l'*action respective de*

---

(1) Accidents déterminés par l'abus de la liqueur d'absinthe (*Union médicale*, 1864, t. 23, p. 258).

(2) Nous avons répété, au laboratoire, avec M. Magnan, cette expérience en introduisant 20 grammes d'essence d'anis et de badiane dans l'estomac d'un chien de 10 kilogrammes et demi, lequel n'a éprouvé aucun accident notable, et continue à se porter à merveille.

(3) *Gazette des hôpitaux*, 1869, p. 310, 334, etc.

l'alcool et de l'absinthe, au Congrès international de 1878, il a encore une fois résumé comme il suit le résultat constant de ses investigations sur ce sujet (1) :

« La liqueur d'absinthe vendue dans le commerce est une boisson très complexe. Autrefois, après avoir fait macérer dans l'alcool, pendant un temps plus ou moins long, des tiges de feuilles et des fleurs de diverses plantes, on distillait la masse pour obtenir la partie essentielle du liquide; aujourd'hui, pour aller plus promptement, la plupart des fabricants préparent leurs liqueurs à froid, sans distillation ; ils se contentent de mettre en présence plusieurs essences, qu'ils mélangent dans une quantité plus ou moins considérable d'alcool.

« Les formules les plus habituellement employées renferment, avec l'alcool et l'essence d'absinthe, les essences d'anis, d'angélique, de badiane, de *calamus aromaticus*, d'origan, et quelquefois les essences de fenouil, de mélisse et de menthe.

« En dehors de l'alcool et de l'absinthe, les phénomènes physiologiques obtenus avec les autres essences sont de peu d'importance, même à des doses énormes, telles que 15 à 20 grammes, introduits dans l'estomac d'un chien de taille moyenne, du poids de 10 à 15 kilogrammes ; sa respiration, en général, s'accélère, le pouls devient plus fréquent ; mais l'animal ne change pas d'allures, il mange avec appétit et ne paraît pas incommodé. Pendant plusieurs heures, quelquefois même deux ou trois jours, l'odeur spéciale de la substance ingérée est exhalée par les poumons ; les selles sont également imprégnées de la même odeur ; mais, dans aucun cas, il ne survient de *convulsions épileptiques* ou *épileptiformes*.

« Deux substances restent à examiner, ajoute Magnan, l'alcool et l'essence d'absinthe... »

Je n'ai pas besoin de rappeler avec quel soin et quelle perspicacité il a établi la part respective qui revient à ces deux éléments, dans les accidents produits par la liqueur d'absinthe : c'est la principale et la plus remarquable partie de sa démonstration, qui est restée et restera classique, et qui établit la responsabilité personnelle et exclusive de l'essence d'absinthe dans les phénomènes convulsivants, épileptiques, primitifs.

III

En reprenant récemment, ensemble, ces recherches sur la *toxicité des alcools d'industrie, des bouquets artificiels et des essences*, recherches que j'ai eu l'honneur de vous communiquer à cette tribune, nous avons eu à étudier, à nouveau, quelques-unes des essences en question, qui nous avaient été remises par le Laboratoire municipal, notamment les essences de badiane et d'anis, et nous nous proposions de faire de cette étude un mémoire à part.

L'occasion présente est des plus opportunes pour mettre à profit nos résultats, qui ne font qu'affirmer la notion acquise et certaine de la suprématie toxique de l'essence d'absinthe.

Comme c'est là le point fondamental de la discussion, et qu'il ne faut point laisser planer le moindre doute à ce sujet, permettez-moi de recommencer, encore une fois, en la mettant sous vos yeux, la démonstration capitale :

Expérience. — Je prends un des réactifs physiologiques les plus sensibles, parmi nos animaux mammifères usuels en expérimentation, le jeune cobaye ; et, afin de rendre l'expérience plus saisissante et plus rapide dans ses résultats, j'emploie une dose relativement élevée des essences, entre lesquelles il importe d'établir la comparaison, puisqu'elles se disputeraient la prééminence toxique : l'essence d'absinthe, d'un côté; d'anis et de badiane, de l'autre ; — et comme l'anis et la badiane ne diffèrent pas

(1) Congrès international pour l'étude des questions relatives à l'alcoolisme, tenu à Paris du 13 au 16 août 1878 (*Compte rendu sténographique*, n° 16 de la série, p. 47).

sensiblement dans leur action physiologique, il suffit, en dernière analyse, de mettre en parallèle l'essence d'absinthe et l'essence d'anis.

Or voici deux cobayes se rapprochant le plus possible, par l'âge, le volume et le poids : ce sont deux frères de la même portée, du poids exactement égal de 400 grammes.

Au premier, j'administre (1), en injection hypodermique intra-musculaire, *un* centimètre cube (le contenu d'une seringue de Pravaz ordinaire), soit un gramme, en poids, d'essence d'absinthe ;

Au second, exactement la même quantité d'anis.

A peine cinq minutes se sont écoulées que le premier animal, celui qui a reçu l'essence d'absinthe, roule, comme vous le voyez, dans une attaque convulsive violente, ayant tous les caractères de l'attaque épileptique, se produisant par accès successifs, subintrants, qui ne laissent plus de répit à l'animal, jusqu'à sa mort, laquelle survient dans une dernière période asphyxique, au milieu de convulsions cloniques, dans un laps de temps moyen de quarante à cinquante minutes, une heure au plus (2).

Pendant ce temps, le deuxième cobaye, celui qui a reçu l'essence d'anis, se blottit dans un coin, où il reste fixé dans une sorte de somnolence; lorsqu'on l'invite à se déplacer, il se meut avec la vivacité habituelle à cet animal : c'est à peine si, un peu plus tard, on constatera un peu de lourdeur et d'incoordination motrice, comme dans l'ivresse, mais sans le *moindre symptôme de nature convulsive ;* s'il succombe sous l'influence de la dose qu'il a reçue, — ce qui n'est pas constant, — ce ne sera qu'au bout de vingt-quatre et même quarante-huit heures.

Ce tableau expérimental, qui peut être reproduit à volonté, dans les mêmes conditions, avec un résultat constant, et qui, sur le chien, que nous n'avons pas voulu exhiber ici, est encore plus saisissant, ce tableau, dis-je, est significatif : il exprime nettement la différence caractéristique, tant dans la nature que dans l'intensité des symptômes, qui appartiennent respectivement à chacune des substances, dont l'une, l'essence d'absinthe, constitue, en réalité, le type du convulsivant, épileptisant d'emblée ; tandis que l'autre, l'essence d'anis, ne saurait revendiquer ce caractère, quels que soient, d'ailleurs, ses effets d'un tout autre ordre.

Mais si, à même et égale dose, l'essence d'anis n'atteint pas le niveau toxique de l'essence d'absinthe, et surtout son action convulsivante, n'arrive-t-elle pas, à dose plus élevée, à des effets comparables sous ces deux rapports ?

La question mérite d'être posée et résolue, en vue des quantités relatives d'essences qui entrent ou peuvent entrer dans la composition de la liqueur d'absinthe, telle que nous la donnent MM. Cadéac et Albin Meunier, et sur laquelle nous allons avoir à revenir.

On pourrait déjà considérer comme une réponse péremptoire l'ancienne expérience de Magnan, dans laquelle il administre à un chien, par l'estomac, jusqu'à 20 et 22 grammes d'essence d'anis, sans que l'animal éprouve de symptôme bien notable ; tandis qu'il suffit de 2 à 4 grammes d'essence d'absinthe, également administrée par l'estomac, pour provoquer les accidents violents de l'attaque épileptique et du délire hallucinatoire.

Mais il n'était pas sans intérêt, pour la démonstration topique que nous poursuivons, de voir ce qui se passerait, avec des doses croissantes d'essence d'anis, sur les petits animaux qui nous ont servi à l'expérience comparative de tantôt.

Or ni une dose double, 2 centigrammes, ni une dose triple, 3 centigrammes, en injections hypodermiques, n'amènent trace d'accident convulsif : après une première phase d'excitation, d'ailleurs peu prolongée, ils tombent dans un état de somnolence, dont ils ne sortent que sous l'influence de vives excitations; et alors ils marchent assez facilement, bien qu'en traînant un peu les pattes postérieures qui ont été toutes les

(1) L'expérience est faite devant l'Académie par M. Laborde.

(2) La mort a eu lieu, dans le cas présent, en vingt-cinq minutes.

deux le siège de l'injection et qui présentent, pour cela, un certain degré de parésie motrice et de la sensibilité.

Les animaux succombent d'ailleurs, dans ces conditions, dans les vingt-quatre heures qui suivent l'expérience; mais, je le répète, sans trace de phénomène convulsif.

IV

Nous avons concentré notre attention sur l'action de l'*essence d'anis* comparée à celle de l'essence d'absinthe, parce que c'est là, je le répète, le nœud de la discussion soulevée par les conclusions de MM. Cadéac et A. Meunier.

D'ailleurs, les autres essences composantes de la liqueur d'absinthe, sans être absolument négligeables, surtout eu égard à leur action combinée, ne sauraient soutenir le parallèle, relativement à la prééminence toxique, avec l'essence d'absinthe, sans excepter les *essences d'hysope et de fenouil* auxquelles les expériences de nos confrères tendraient à attribuer une activité personnelle, qui nous a semblé exagérée.

J'y reviendrai dans un instant.

Je voudrais, auparavant, rechercher les causes des différences si profondes entre les résultats consacrés par les observations et les expériences antérieures, et que je viens de confirmer sous vos yeux mêmes, et ceux auxquels ont été conduits MM. A. Meunier et Cadéac; car ils y ont été, évidemment, conduits de bonne foi; nous n'avons, et l'on ne saurait avoir à cet égard le moindre soupçon. Et comme ils ont usé de la méthode expérimentale, ce dont il convient de les féliciter hautement, il ne peut s'agir, en pareille occurrence, que d'une question de déterminisme.

Y aurait-il, dans leurs expériences, une erreur de technique, de procédé?

J'avoue, à ce propos, que je ne me montrerai guère partisan des mélanges *huileux*, qu'ils ont cru devoir faire avec certaines essences, pour les administrer, ensuite, en injection hypodermique ou intra-veineuse : les goutelettes d'huile produisent facilement des *embolies capillaires*, dont les conséquences symptomatiques, du côté des centres nerveux, peuvent être les phénomènes convulsifs, faussement attribués, dès lors, à la substance en expérience.

D'un autre côté, et toujours en vue de la provocation intercurrente possible de ces mêmes accidents, le choix de la veine jugulaire pour l'injection intra-veineuse ne me semble pas des mieux approprié; je lui préférerais de beaucoup une veine plus éloignée du centre, la plus éloignée possible, par exemple la veine saphène externe, qui est classique chez le chien.

Mais, à part et en dehors de ces causes possibles d'erreur, nous croyons en apercevoir et en avoir trouvé une qui prime toutes les autres, et qui suffit, sans doute, à l'explication naturelle des dissidences dont il s'agit.

C'est la constitution propre du produit, son authenticité de composition et son intensité d'action proportionnée à cette authenticité.

Il y a essence et essence : la variabilité industrielle du produit est telle qu'elle peut aller, au point de vue de ses effets, du maximum toxique à la quasi-nullité, à zéro : il est de ces produits qui n'ont de l'absinthe que la couleur et le nom; je connais, entre autres, une essence *algérienne*, dont l'action est des plus bénignes, et avec laquelle je n'ai jamais pu arriver, quelle qu'en fût la dose, aux accidents convulsifs caractéristiques qui, avec l'essence vraie, de bonne qualité, se montrent d'emblée, rapidement et constamment (1).

(1) Nous possédons des renseignements précis sur la fabrication en Algérie de cette absinthe, qui est retirée des *bulbes d'asphodèle*, et dont les indigènes et les soldats font une consommation considérable, grâce à son prix relatif, excessivement modique, de 20 à 25 centimes le litre. Aussi peuvent-ils en absorber de grandes quantités, sans en éprouver des effets bien marqués, autres que ceux de l'alcool qui entre dans

Voici un certain nombre d'échantillons, de provenances diverses, que je dois à l'obligeance de M. Ch. Girard, l'actif directeur du Laboratoire municipal, et qui sont très différentes quant à l'intensité d'action.

Il faut également tenir compte de l'ancienneté du produit et des altérations qui le modifient avec le temps.

Heureux les buveurs d'absinthe qui ont la chance de tomber sur ces produits plus ou moins inactifs : c'est le cas — s'il en fût jamais — où il y a lieu de se féliciter d'être trompé sur la qualité de la marchandise ; et nous n'hésiterions pas, pour notre compte, à encourager dans cette voie les fabricants de ces toxiques, à la condition de ne pas faire de substitution également ou même moins dangereuse.

Mais ce qui nous importe, au premier chef, dans nos recherches, c'est d'agir avec le produit vrai, authentique, avec un étalon, pour ainsi dire, de composition pure, qui nous permette d'établir une constance d'action physiologique.

Telle est l'essence rectifiée qui sert à nos expériences, et dont l'activité vient de vous être garantie par le résultat expérimental dont je viens de vous rendre témoins.

Tel était aussi, je puis l'affirmer, le produit dont se servait mon ami le docteur Magnan, qui a dû, l'un des premiers, se préoccuper de son authenticité et de sa pureté, dont il avait pu apprécier les défauts fréquents dans ses nombreux essais.

En est-il de même de celui qui a été mis en usage par MM. Cadéac et A. Meunier ?

Leur conclusion principale, d'un optimisme imprévu, suffirait, à elle seule, après les preuves directes que je viens de donner, pour inspirer des doutes sérieux.

Mais les détails de leurs expériences ne permettent pas d'hésitation, eu égard à cette présomption qu'ils ont eu affaire à un produit défectueux et relativement inactif.

Ce n'est, en effet, qu'à partir des doses de *cinq* grammes, par la voie digestive, et de *soixante-quinze* centigrammes par la voie intra-vasculaire, qu'ils ont déterminé et observé des phénomènes toxiques et l'attaque épileptique caractéristique chez le chien (ils ne disent pas de quel poids).

Or, avec l'essence d'absinthe véritablement active, *vingt* centigrammes, au *maximum*, c'est-à-dire une dose quatre fois moindre que la précédente, en injection intra-veineuse, produit les accidents toxiques types, avec l'attaque épileptique, dans toute son intensité, chez le chien de 12 à 15 kilogrammes.

C'est là, dis-je, la dose maxima, avec laquelle on est assuré de réaliser, dans les conditions dont il s'agit, les effets toxiques caractéristiques ; mais il n'est pas toujours nécessaire de monter jusqu'à ce chiffre, et nous avons vu 15, 10 et même 5 centigrammes suffire, en injection intra-vasculaire, pour provoquer l'épilepsie absinthique chez de jeunes animaux (je parle du chien).

Pour ce qui est de l'administration par la voie stomacale, il y a un *impedimentum* qui ne permet pas une appréciation exacte de la dose efficace nécessaire : c'est le *vomissement*, qui suit presque fatalement l'introduction de la substance par la sonde œsophagienne.

Mais, toutes les fois que l'on parvient à les faire tolérer, grâce au stratagème bien connu des expérimentateurs qui consiste à tenir l'animal soulevé en l'air, durant un certain temps, et qui s'oppose à l'effort fonctionnel du vomissement, la dose de *deux* à *quatre* grammes est amplement suffisante pour amener les effets caractéristiques.

Dans une expérience sur le cheval, MM. A. Meunier et Cadéac ont dû injecter dans la jugulaire de l'animal, du poids de 500 kilogrammes, jusqu'à *vingt-quatre* grammes

---

la composition, notamment les effets habituels de l'absinthe véritable, que consomment presque exclusivement les officiers.]

Mais dès qu'ils ont l'occasion ou l'obligation de revenir à l'usage de celle-ci, par exemple à leur retour en France, comme ils sont portés, par l'habitude, à une consommation abondante permise par l'innocuité relative du produit exotique et falsifié, ils éprouvent rapidement, et à un haut degré, les accidents caractéristiques, aigus d'abord et ensuite chroniques, de l'absinthe vraie et active.

de leur essence d'absinthe, pour produire des secousses convulsives, analogues à celles que provoquent les décharges électriques.

Or, d'après les différences proportionnelles que nous venons d'établir, la dose de 6 grammes environ, c'est-à-dire quatre fois moindre, eût suffi pour produire les mêmes résultats chez l'animal dont il s'agit.

Je rappellerai à ce propos que, dans une répétition de ses expériences à l'École vétérinaire d'Alfort, en présence du regretté professeur Henry Bouley, chargé du rapport à l'Institut sur ses travaux, Magnan a déterminé sur un cheval une attaque convulsive formidable, avec une dose d'essence d'absinthe qui n'a pas dépassé *un* gramme.

Une autre preuve de l'infériorité trompeuse du produit qui a servi à nos confrères, c'est ce qu'ils ont observé relativement à l'action de ses vapeurs sur l'organisme :

« Les vapeurs d'essence d'absinthe, disent-ils en propres termes, rendent le cobaye vif et gai. Il est à remarquer qu'elles n'ont jamais produit ni ivresse, ni tremblement, ni crises ; et c'est là une particularité qui mérite d'être signalée, car les vapeurs des autres essences exagèrent les effets obtenus par les autres voies ; peut-être faut-il attribuer cette innocuité à la viscosité de l'essence. »

Voilà encore des résultats absolument contradictoires avec ceux que nous avons observés, de notre côté, et qui sont les suivants :

Si l'on soumet un cobaye à l'inhalation, sous une cloche bien aérée, des vapeurs d'essence d'absinthe *vraie*, imprégnant une petite éponge à la simple dose de 4 centimètres cubes, — en moins de deux heures, l'animal est pris des accidents caractéristiques et de la plus violente attaque épileptique, laquelle se répète par crises successives et subintrantes, jusqu'à la mort, qui est constante.

Jamais, dans les mêmes conditions expérimentales, les autres essences, notamment et particulièrement l'essence d'anis, n'ont déterminé des phénomènes de cette nature et de cette intensité, bien qu'elles puissent, à la longue, amener la mort de l'animal.

Sur ce point encore, Magnan avait, dès longtemps, fixé la réalité des choses : en octobre 1869 — il y a vingt ans — il répétait, devant la *Société de thérapeutique*, ses expériences comparatives sur l'action de l'essence d'absinthe, des autres essences et de l'alcool ; je relève textuellement dans sa communication le passage suivant :

« On peut avoir une idée du caractère de ces accidents (ceux de l'essence d'absinthe) en examinant le chat, le lapin et le cochon d'Inde placés sous cette cloche, où 15 grammes d'essence d'absinthe ont été répandus. Le chat, en effet, vous le voyez, tombe sur le côté, se raidit, présente des convulsions toniques suivies tout aussitôt de convulsions cloniques saccadées avec contractions irrégulières des muscles de la face. Il se relève pour retomber bientôt après, en présentant une nouvelle succession de phénomènes convulsifs semblables aux premiers.

« Pendant les courts intervalles qui séparent les crises, l'animal est dans un état de demi-stupeur avec une anesthésie complète ; on peut impunément presser sous le pied la queue ou la patte sans provoquer la moindre réaction ; il reste immobile, le regard fixe, les yeux ouverts, et les paupières ne bougent pas quand on approche un objet de l'œil.

« Le lapin présente des phénomènes à peu près semblables ; mais, chez lui, les crises se succèdent sans interruption, quoique l'animal ait passé sous la cloche moins longtemps que le chat.

« Le cochon d'Inde offre également des convulsions toniques suivies de convulsions cloniques, mais à un degré moindre que chez les deux autres sujets d'expérience.

« Cinq heures après l'expérience, le chat reprenait ses allures habituelles. Le lapin est mort au bout de deux heures, et, chez le cochon d'Inde, les accidents ont cessé très rapidement (1). »

---

(1) *Gazette médicale*, 4 septembre 1869.

Il y a donc, sous ce rapport, comme sous tous les autres, une différence profonde entre l'activité du produit de ces messieurs et un produit dont l'authenticité peut être garantie, tel qur le nôtre.

Aussi, ne conseillerions-nous pas à nos jeunes expérimentateurs de recommencer avec ce dernier, ou, avec toute essence vraie, l'expérience qu'ils ont cru pouvoir faire sur eux-mêmes — sans doute après constatation des effets, relativement bénins, obtenus sur leurs animaux — et qui a consisté dans l'absorption, le matin, à jeun, de 2 grammes d'essence d'absinthe, plusieurs jours de suite : je suis convaincu qu'ils n'en retireraient pas le remarquable et agréable bien-être qu'ils disent avoir ressenti, et dans lequel ils ont puisé une dangereuse illusion sur la prétendue innocuité de la substance dont il s'agit.

V

De même que les substances composantes fondamentales, notamment l'essence d'absinthe, peuvent être et sont en réalité, ainsi que je viens de le montrer, très variables dans leur constitution propre, d'où dépend leur activité, de même varie considérablement la liqueur qu'elles composent; aussi, est-ce s'exposer à une grave erreur préjudicielle que de prendre cette composition — soit qualificative, soit quantitative — comme point de départ et comme base d'une appréciation des propriétés toxiques de la liqueur totale.

C'est cependant ce qu'ont fait MM. Cadéac et A. Meunier; ils ont pris une formule quasi idéale de la liqueur d'absinthe, que voici :

Essence d'anis	6	grammes.
— de badiane	4	—
— d'absinthe	2	—
— de coriandre	2	—
— de fenouil	2	—
— de menthe	1	—
— d'hysope	1	—
— d'angélique	1	—
— de mélisse	1	—

Et alors, se basant sur le fait que l'essence d'absinthe n'entre que pour une faible part relative, 1/10, dans cette formule; tandis que l'essence d'anis y prédomine, à une dose trois fois supérieure; — s'appuyant, d'un autre côté, sur les résultats de leurs expériences comparatives qui frappent l'essence d'absinthe de déchéance toxique, en faveur de l'essence d'anis, ils ont été entraînés à la conclusion subversive que l'on sait.

Nous avons suffisamment relevé, pensons-nous, l'erreur de cette conclusion, en ce qui concerne l'action comparée des deux essences d'anis et d'absinthe : erreur telle que, même en admettant comme vraie et constante la composition quantitative ci-dessus de la liqueur, c'est encore l'essence d'absinthe — en la supposant, bien entendu, authentique et d'une activité éprouvée — qui revendiquerait, de droit, la prééminence toxique, et, à elle *seule*, les accidents convulsivants dus à l'usage habituel et prolongé de la liqueur.

Mais il s'en faut que cette composition soit constante et univoque; elle est, au contraire, essentiellement variable ; autant de distillateurs fabricants, autant de formules, qu'il est d'ailleurs impossible de pénétrer par l'analyse chimique et qui restent un secret industriel (1).

---

(1) On peut se faire une idée de cette variabilité en consultant l'excellent *Traité de la fabrication des liqueurs et de la distillation des alcools*, de P. Duplais (tomes 1 et 2, Gauthier-Villars, 4e édition, 1862), où l'on trouvera les diverses formules habituelles des extraits et des liqueurs d'absinthe, qui comprennent

En présence de cette variabilité extrême, ce qu'il est permis d'affirmer de par l'essai expérimental, c'est la présence ou l'absence de l'essence d'absinthe ; car nous possédons, en ce cas, un *criterium* certain, qui ne saurait tromper : c'est le phénomène convulsif de forme épileptique, lequel n'appartient — je le répète et j'y insiste — à aucune des autres essences qui peuvent entrer et qui entrent habituellement, avec elle, dans la liqueur de ce nom, pas même à l'essence d'anis.

Je ne parle pas de l'alcool, qui est depuis longtemps hors de cause, au point de vue des effets de nature convulsivante ; sur ce point, MM. Cadéac et A. Meunier ont enfoncé une porte largement ouverte, grâce aux expériences de M. Magnan, auxquelles on est toujours ramené en cette matière.

Il y a lieu, toutefois, d'introduire, à propos du rôle possible de l'alcool dans la génération des phénomènes convulsivants, une remarque restrictive, suggérée et autorisée par nos récentes recherches avec le même M. Magnan : c'est que l'alcool d'industrie peut contenir des substances intercurrentes ou additionnelles, telles que les *aldéhydes salicylique* (essence de reine des prés) ou *pyromucique* (furfurol), qui lui confèrent les propriétés épileptisantes.

Or, il peut fort bien entrer de cet alcool dans la composition de la liqueur d'absinthe ; et alors, les propriétés convulsivantes qu'elle doit à l'essence d'absinthe, et à elle seule, parmi les essences composantes, peuvent s'augmenter de celles des produits d'adultération de l'alcool.

Il n'est pas non plus indifférent de rappeler, à ce sujet, que l'on introduit souvent — ainsi que cela résulte également de nos recherches — dans les liqueurs dites apéritives, comme l'absinthe, le vermouth, le bitter, du *salicylate de méthyle*, à la place de l'essence de *gaultheria procumbens* (Winter-green) ; et que le salicylate de méthyle est capable aussi de provoquer des accidents convulsifs, mais d'une forme spéciale, qui rappellent plutôt la contraction tétaniforme que le cycle méthodique de l'attaque épileptique.

VI

Pour ce qui est des autres essences, il suffira de quelques mots pour caractériser leur action propre et leur part de responsabilité dans les méfaits de la liqueur d'absinthe, — quand elles y entrent.

Je dis : « quand elles y entrent ; » car je doute que l'essence de *coriandre*, par exemple, intervienne couramment dans la liqueur d'absinthe, son prix étant très élevé et hors de pair avec celui de ses congénères. Son action est, du reste, des plus bénignes.

MM. Cadéac et A. Meunier caractérisent d'*épileptisant* des plus puissants l'essence d'*hysope* : c'est une caractérisation à la fois erronée et exagérée. — A des doses relativement élevées, 1 à 2 centimètres cubes en injection hypodermique, chez le cobaye de 400 à 500 grammes, — pour prendre toujours notre type de réactif physiologique et de comparaison, — cette essence engendre des phénomènes d'excitation vive, avec des

---

les quatre classes suivantes : *absinthes ordinaires*, *demi-fines*, *fines* et *suisses*, ces dernières se divisant en absinthe de *Pontarlier*, de *Montpellier* et de *Lyon*.

Pour les absinthes ordinaires, qui ne sont guère en usage que dans Paris et quelques grandes villes, et qui sont fabriquées avec les demi-fines et les fines, par les liquoristes eux-mêmes, il est à remarquer que, dans les formules les plus usitées, la proportion relative de l'absinthe (grande, sèche et mondée) est de 2,5 pour 2 seulement d'anis vert ; en sorte que c'est ici la proportion d'absinthe qui domine. Notons aussi que, dans les absinthes fines et demi-fines, la grande et la petite absinthe entrent chacune pour une part, qui est habituellement de 2 1/2 et 1, ce qui donne la proportion relative de 3 1/2 pour 6 d'anis, c'est-à-dire une proportion de moins de moitié en plus pour le dernier, au lieu du triple, comme dans la formule de MM. Cadéac et A. Meunier. Dans les absinthes suisses, les proportions d'absinthe et d'anis sont souvent égales.

mouvements impulsifs du tremblement céphalique bilatéral et de la contracture des pattes; mais ces accidents sont passagers, l'animal s'en remet vite, pour tomber ensuite dans une sorte de somnolence, qui est le symptôme prédominant de l'action de presque toutes les essences autres que celle d'absinthe.

En tout cas, on ne saurait retrouver dans ces phénomènes l'attaque épileptique véritable, systématisée, qui est le propre de cette dernière.

L'*essence de fenouil*, qui, avec celle d'hysope, pourrait passer pour une des plus actives, est moins toxique encore que celle-ci; et tout ce que nous lui avons vu produire, dans les conditions expérimentales de tantôt, c'est un peu d'excitation au début et de la somnolence ensuite, sans autre accident notable et surtout sans crises convulsives.

Quant aux essences d'*angélique*, de *menthe*, de *mélisse*, il est à peine besoin d'en tenir compte; elles peuvent être considérées comme à peu près indifférentes.

Reste l'ensemble, le mélange de toutes ces essences, en dehors de l'essence d'absinthe.

Dans le but d'en apprécier l'action totale, nous en avons opéré le mélange dans la proportion de 1 gramme pour chacune des essences, et de 2 grammes pour l'essence d'anis.

Or, il n'a pas fallu moins de 1 gramme de ce mélange, en injection intra-veineuse, chez un chien de 10 kilogr. 1/2 pour produire des phénomènes toxiques, caractérisés par de l'excitation, du tremblement localisé, surtout du côté de la tête et de l'avant-train, et une légère raideur des pattes; mais cette crise, qui semble reproduire l'action dominante de l'hysope, ne revêt nullement la physionomie symptomatique de l'attaque d'épilepsie, et elle ne dure pas plus de cinq à six minutes; après quoi, tout s'apaise et rentre dans l'ordre.

Quelques heures plus tard, et surtout le lendemain, l'animal ne paraît, en aucune façon, se ressentir de cette alerte.

Mais il suffit d'ajouter au mélange 2 centimètres cubes d'*essence d'absinthe* pour aggraver les accidents déterminés par la même injection intra-veineuse de 1 gramme du mélange et leur imprimer les caractères toxiques spéciaux de cette essence, et, pour ainsi dire, son cachet épileptisant.

Cette contre-épreuve expérimentale est significative et achève la démonstration qui est, je l'espère, suffisamment compendieuse pour que je puisse l'arrêter là et arriver aux conclusions que vous avez déjà tirées vous-mêmes, Messieurs, de cette étude critique.

CONCLUSIONS.

I. L'essence d'absinthe vraie est, de toutes les essences qui entrent ou peuvent entrer dans la composition de la liqueur de ce nom, la plus toxique, et, conséquemment, la plus dangereuse;

— Elle seule est capable de produire l'*attaque épileptique*, vraie, systématisée;

— Elle est et reste le type de *convulsivants*, *épileptisants*, parmi les substances de cette nature, d'origine végétale, ainsi que l'ont établi les travaux de Magnan, confirmés, depuis, par tous les expérimentateurs autorisés.

II. C'est donc une erreur capitale, scientifiquement et pratiquement, de nature à égarer l'opinion publique, que d'attribuer le titre de *bienfaisante* et de *correctif* à la substance fondamentale qui imprime à la liqueur de son nom ses caractères toxiques les plus dangereux.

III. En principe, la liqueur d'absinthe, de même que toutes les liqueurs de cette sorte, dites apéritifs, tels, par exemple, que le vermouth et le bitter, — de même que l'alcool pur, et *à fortiori*, les alcools non purifiés ou adultérés, — constituent des *poisons* que condamne et réprouve l'hygiène;

— Dans la pratique et à l'usage, ces poisons sont d'autant plus violents, et d'autant

plus préjudiciables à la santé, que les substances qui les composent sont elles-mêmes, personnellement, douées de propriétés toxiques plus dangereuses par leur nature comme par leur intensité : telle est, par-dessus tout, l'essence d'absinthe, grâce à son action épileptisante.

IV. Le mot *absinthisme* est, en dernière analyse, et demeure le qualificatif vrai et approprié de cette action, qui, ainsi que l'action toxique de l'alcool, ou l'*alcoolisme*, constitue les deux grands ennemis, les deux fléaux de la santé publique et du développement de l'espèce; ennemis auxquels il ne faut point se lasser de déclarer et de faire la guerre.

C'est dans ce but — auquel je m'honore de travailler depuis longtemps, — qu'en présence du mémoire qui vous a été présenté et qui tendait, avec la grande publicité de cette tribune, à déplacer la vérité acquise, à ce sujet, au détriment de la santé publique, j'ai cru de mon devoir de donner à cet examen critique des développements un peu longs, peut-être, mais que justifient suffisamment, je l'espère, la haute importance et, il est permis de le dire, la gravité de la question.

DISSOCIATION DES GLYCÉRIDES PAR L'EAU SOUS PRESSION

Par M. FERDINAND JEAN, Directeur du laboratoire de la Bourse du Commerce.

L'Exposition de 1889 nous procure l'occasion de signaler deux procédés qui intéressent la stéarinerie et la savonnerie; il s'agit de la dissociation des corps gras par l'action de l'eau seule et de la saponification vésiculaire au moyen de l'intégrateur Rivière. Ce sont là les seules innovations importantes qui ont été réalisées dans l'industrie des corps gras pendant la décade écoulée depuis la dernière Exposition universelle.

M. Lenoël, directeur de la stéarinerie de l'Étoile, et M. Hugues, directeur de la fabrication, ont bien voulu nous fournir les renseignements relatifs à la saponification aqueuse et nous mettre à même d'en suivre l'application dans la fabrique de bougie de l'Étoile où le procédé est employé.

A vrai dire, la dissociation des glycérides par l'action de l'eau sous forte pression de vapeur n'est pas chose nouvelle. Indiquée par Tilghmann en 1854 et presque en même temps en France par Berthelot, et par Melsens en Belgique, la saponification à l'eau a été appliquée industriellement par Wrigt et Fouché, puis pendant cinq ans dans l'usine de M. Asp, et en Autriche dans l'importante stéarinerie de Sarg'S, à Liessing-lez-Vienne, où l'on traitait à la fois 10 quintaux de suif par l'eau à 200 degrés, sous une pression de 15 atmosphères.

Les dangers que présentent des appareils marchant à haute pression, les exemples d'incendies déterminés par les matières échappées des soupapes ou des joints, la crainte de décompositions spontanées, l'impossibilité, ou tout au moins la très grande difficulté d'adapter aux autoclaves les agitateurs nécessaires pour obtenir le mélange intime de la matière grasse et de l'eau, de façon à assurer la décomposition intégrale des graisses neutres, firent abandonner ce procédé pour revenir à la saponification calcaire sous pression de vapeur d'eau (procédé de Milly) et à la saponification acide suivie de distillation, qui constituent les deux procédés que l'industrie stéarique met en œuvre.

Les hauts prix atteints par la glycérine et les débouchés de plus en plus importants que trouve ce produit, naguère jeté au ruisseau, ont conduit les savonniers à extraire la glycérine de leurs lessives, puis à déglycériner les matières grasses, par une saponification calcaire à l'autoclave, avant de les transformer en savon.

C'est plutôt comme procédé de déglycérinage que comme procédé de saponification, que la dissociation par l'eau sous pression présente actuellement de l'intérêt, puisque les acides gras, une fois séparés de la glycérine, doivent être traités par l'acide sulfurique afin d'obtenir un plus fort rendement en acides concrets, puis soumis à la distillation.

L'appareil thermodynamique, que M. Hugues a inventé et qui fonctionne dans la stéarinerie de l'Étoile, offre toute garantie de sécurité et permet d'obtenir d'une façon tout à fait industrielle la décomposition des matières grasses en glycérine et en acides gras.

Le système de M. Hugues consiste en un autoclave cylindrique, vertical, en cuivre, où l'on peut traiter d'un seul coup 1,000 kilogrammes de matières grasses, formées par un mélange de suif et d'huile de palme. La vapeur d'eau, sous une pression de 14 à 15 atmosphères, soit à une température d'environ 200 degrés provenant d'un générateur, arrive au fond de l'autoclave par un tube plongeant. Après avoir émulsionné la matière grasse, la vapeur est évacuée par un tuyau muni d'un régulateur, dans un serpentin fixé dans un bac vertical, qui est alimenté par un réservoir à régulateur de niveau contenant les eaux glycérinées destinées à être concentrées au moyen de la chaleur de la vapeur évacuée de l'autoclave.

A sa sortie du bac, le serpentin se recourbe en un syphon à robinet qui permet l'écoulement de la vapeur condensée. Au moyen d'un régulateur de pression spécial, fixé sur le tuyau d'arrivée de vapeur, il est si facile de maintenir automatiquement la pression dans l'autoclave, entre 14 et 15 atmosphères, qu'un seul chauffeur mécanicien suffit pour conduire cinq autoclaves.

La décomposition de 1000 kilogrammes de matières grasses s'effectue dans l'appareil thermodynamique, entre 6 et 7 heures. Dans son mouvement continu d'évacuation, la vapeur d'eau fait office d'agitateur et mélange si complètement le corps gras et l'eau, que la matière que l'on peut tirer de l'autoclave au cours du travail, par les robinets de vidange, présente une émulsion parfaite.

Après de 6 à 7 heures de traitement à l'autoclave, la dissociation est achevée et les acides gras ne renferment plus que 5 pour 100 de matière neutre. Pour obtenir une dissociation intégrale, il faudrait prolonger considérablement l'opération et cela sans aucun avantage, puisque la matière déglycérinée doit ensuite être traitée par l'acide sulfurique dans des conditions qui assurent la décomposition de la petite quantité de matière neutre qui a échappé à l'action de l'eau.

Une fois la dissociation des glycérides obtenue, la matière émulsionnée est chassée de l'autoclave et envoyée par pression dans un bac où la séparation des acides gras et de la glycérine s'effectue par le repos. Les eaux glycérinées, marquant 3 degrés Baumé, sont concentrées, comme nous l'avons indiqué, au moyen de la vapeur évacuée de l'autoclave et amenées au degré commercial de 28 degrés sans dépense spéciale de combustible.

Les acides gras, après avoir été lavés à l'eau bouillante pour enlever la glycérine qu'ils pouvaient retenir, sont desséchés à 120 degrés, puis envoyés dans un grand bac rectangulaire doublé de plomb, muni d'agitateurs mécaniques et fermé par un couvercle. Dans ce bac, les acides gras sont additionnés de 4 pour 100 d'acide sulfurique à 66 degrés et soumis à une agitation mécanique qui dure deux heures, c'est-à-dire jusqu'à ce que le dégagement d'acide sulfureux résultant de l'action de l'acide sulfurique sur la matière grasse prenne fin.

Sous l'action de l'acide sulfurique, les acides gras subissent une modification, encore peu étudiée dans ses causes, et qui a pour effet d'augmenter notablement le rendement en acides concrets, sans doute par suite de la transformation d'une partie de l'acide oléique en acide élaïdique. On sait, en effet, qu'alors que la saponification calcaire ne donne que 45 à 47 pour 100 d'acides concrets, la saponification sulfurique augmente le rendement de 13 à 14 pour 100.

L'action de l'acide sulfurique étant achevée, on débarrasse par des lavages à l'eau bouillante, les acides gras de l'acide sulfurique et d'environ 5 pour 100 des matières goudronneuses qui se sont formées pendant l'opération. Après lavage complet, les acides gras sont desséchés à 120 degrés, puis envoyés dans l'atelier de distillation.

Les appareils distillatoires, au nombre de 10 à 12, consistent en cornues de fonte à peu près elliptiques à parois très épaisses portant une garniture en bronze sur laquelle

se boulonne le col de la cornue. Ce col, formé par un fort tuyau en bronze, se raccorde à un condensateur placé dans un bac refroidi par un courant d'eau; un dispositif spécial permet l'écoulement des produits distillés par trois tuyaux et empêche l'obstruction du condensateur.

Les appareils distillatoires, complètement enfermés dans une maçonnerie, sont chauffés par un courant de vapeur d'eau à 300 degrés provenant de surchauffeurs placés derrière les cornues. Chaque appareil reçoit une charge de 1,700 kilogrammes d'acides gras; la distillation commence dès que l'appareil est chargé et raccordé au col du condensateur; elle est achevée en 5 heures; on recueille ainsi 92 pour 100 d'acides gras blancs, les 8 pour 100 restant dans la cornue rentrent dans la fabrication et sont traités avec les matières neuves dans l'autoclave.

Un dispositif très hardi, dû à M. Bouis, permet de condenser rapidement les acides gras et assure leur évacuation au fur et à mesure de la condensation; il consiste en un petit tube de cuivre qui traverse la paroi du col de la cornue pour se raccorder à l'intérieur, dans le sens du condensateur, à une pomme d'arrosoir par laquelle arrive une pluie d'eau froide sous une pression de 60 mètres. Les acides gras entraînés par la vapeur à 300 degrés sont immédiatement refroidis et chassés par l'eau froide; la condensation qui se produit ainsi détermine un vide relatif qui contribue à activer la distillation.

Au début de la distillation, les acides gras renferment beaucoup d'acide oléique; ils sont opaques, non cristallins; ceux qui passent ensuite sont transparents cristallins, l'acide stéarique y domine et l'acide oléique ne reparaît que dans le troisième tiers des produits distillés.

Coulés en gâteaux, pressés à froid et à chaud, les acides gras concrets sont prêts à être transformés en bougies. On sait qu'au début de l'industrie stéarique, le moulage des bougies présentait une difficulté qui faillit arrêter l'essor de cette industrie. La cristallisation lente de l'acide stéarique dans les moules avait pour effet de donner des bougies friables et cassantes, et l'on n'arrivait à éviter cet inconvénient qu'en additionnant l'acide stéarique fondu d'une petite quantité d'acide arsénieux. Le moyen était dangereux pour la santé publique et l'autorité en interdit l'emploi en France. C'est à M. de Milly qu'on doit la solution de cette difficulté; le procédé qui fut substitué à l'emploi de l'acide arsénieux et de la cire consiste à soumettre l'acide stéarique en cours de refroidissement à une agitation continue, puis à couler l'acide gras dans des moules chauffés à la même température que l'acide stéarique; le refroidissement de la matière constamment brassée produit un pâle liquide qui se solidifie dans les moules, sans effet de cristallisation.

Au lieu de la presse à chaud horizontale de Moranne, qui est formée de plateaux creux où circule la vapeur, la stéarinerie de l'Étoile emploie, pour le pressage à chaud des acides gras, une presse beaucoup moins compliquée qui produit un travail plus rapide et plus régulier; les plateaux creux sont remplacés par des plateaux pleins et le chauffage de la presse est obtenu au moyen de la vapeur d'eau qui s'échappe librement d'un serpentin percé de trous, disposé au fond de la presse; la presse est ainsi complètement remplie de vapeur d'eau pendant le travail et il suffit de la couvrir d'une couverture pour maintenir la température nécessaire pour séparer l'acide oléique des acides concrets.

L'appareil thermodynamique de M. Hugues, en permettant de réaliser industriellement et économiquement la dissociation des corps gras, est surtout avantageux pour les stéarineries qui emploient la saponification sulfurique suivie de distillation. Avec cet appareil, on obtient la totalité de la glycérine, beaucoup plus pure et bien moins colorée que celle qu'on sépare par saponification calcaire ou acide, et l'on utilise le travail de l'appareil pour concentrer la glycérine et l'amener au degré commercial.

La savonnerie utilise déjà cet appareil pour opérer le déglycérinage des corps gras destinés à la saponification; la glycérine, qu'il produit de premier jet, convient à une

foule d'usages, tandis que celle des lessives nécessite un travail de purification assez compliqué.

L'appareil thermodynamique de M. Hugues constitue donc un notable perfectionnement dans l'industrie stéarique; il vient s'ajouter à ceux qui sont sortis de la stéarinerie créée par M. de Milly.

En décernant un Grand Prix à la fabrique de bougies de l'Étoile, le Jury international de l'Exposition a récompensé les progrès réalisés par les continuateurs de l'œuvre de M. de Milly.

L'ŒUVRE DE LA VIE D'UN CHIMISTE (M. PASTEUR)

Discours prononcé, le 7 octobre 1889, au « Birmingham and Midland Institute »

Par M. HENRY E. ROSCOE.

M'étant demandé quel serait le sujet de mon discours d'aujourd'hui, j'ai pensé que je ne pourrais mieux faire que de montrer par un exemple ce qu'un chimiste peut faire pour l'humanité.

En choisissant mon thème, je ne manquais pas de matériaux, car, parmi les différentes formes de l'activité scientifique, certes, nulle n'a autant profité à l'humanité que celles que j'ai trouvées dans mon étude spéciale de la chimie. J'ai voulu faire voir ce que peut accomplir un chimiste, un homme dévoué corps et âme à l'investigation de la nature, le type de l'homme de science idéal, dont l'exemple peut stimuler le plus faible parmi nous à le suivre pas à pas — ne fût-ce que pour une courte distance; — dont la vie est un effort soutenu, ayant pour objectif la recherche de la vérité, et qui a pour devise la simplicité, la sincérité et la diligence, et, pour toute ambition, l'élargissement de la voie de la science, de façon à la rendre plus praticable aux générations à venir.

Des hommes pareils ne sont pas rares dans les rangs des chimistes distingués. J'aurais pu choisir comme exemple la vie et les travaux de Joseph Pristley, si ce thème n'eût déjà été traité, d'une façon que je ne saurais égaler, par le professeur Huxley, à l'occasion de l'inauguration de la statue que vous voyez ici. Je vais choisir pour aujourd'hui un autre nom, celui d'un homme qui vit encore, le grand chimiste français Pasteur.

Comme chimiste Pasteur commença sa carrière, comme chimiste il la termine. Car, bien que, comme on le verra, ses recherches les plus importantes entrent dans le domaine de la biologie, qui, avant Pasteur, n'était cultivée qu'avec un médiocre succès, le champ nouvellement défrîché a fourni entre ses mains, par l'application des méthodes chimiques, une abondante moisson de faits nouveaux, d'une importance capitale pour le bien-être et le progrès de la race humaine.

Après tout, la première et la plus évidente tâche de tout disciple de la science doit consister à rendre cette sorte de services à l'humanité. Quoiqu'il soit bien mesquin de décrier les études scientifiques parce que, jusqu'à présent, elles sont encore parfois bien éloignées de l'application pratique aux besoins de l'humanité, et que, d'autre part, cette sorte d'études ait une grande valeur comme stimulant l'activité intellectuelle, il est évident que des découvertes qui nous fournissent le moyen de préserver de la famine toute une population, ou qui tendent à diminuer les maladies auxquelles est sujette la vie des hommes ou des animaux, des découvertes de ce genre attireront à bon droit plus l'attention et provoqueront un plus grand intérêt que d'autres qui n'ont pas de portée immédiate sur l'existence de la race humaine.

« Il n'est de charme plus exquis pour l'investigateur, dit Pasteur lui-même, que celui de faire de nouvelles découvertes; mais son plaisir est plus que doublé lorsqu'il voit qu'elles trouvent une application directe à la vie pratique. » Faire des découvertes

susceptibles d'une telle application a été la bonne fortune — j'entends par cette expression la juste récompense — de Pasteur. La manière dont il les a faites fera l'objet de la leçon que je désire professer ce soir. Je veux montrer que ces découvertes, dont le point culminant est la découverte la plus récente et la plus remarquable entre toutes, celle qui est relative au traitement de la maladie la plus abhorrée et la plus dangereuse : l'hydrophobie, n'ont pas été, comme dit Pristley, « d'heureux hasards », mais un résultat d'une investigation patiente et de longue haleine. Ce résultat, loin d'être un cas isolé de chance heureuse, constitue le dernier anneau d'une longue chaîne de découvertes, dont chacune découlait logiquement de l'autre, et toutes étaient reliées par des liens qui donnent un ensemble de conséquence et de logique à l'œuvre du savant.

Mais, pour comprendre la fin, nous devons commencer par le commencement, et nous demander à nous-mêmes par quel entraînement particulier de ses mains, de ses yeux et de son cerveau, Pasteur est arrivé à arracher à la nature le secret des processus maladifs dont la découverte avait jusque-là défié tous les efforts des biologistes.

Quelle a été la puissance en vertu de laquelle il a réussi là où tant d'autres avaient échoué ? Comment a-t-il pu tracer les causes et indiquer les remèdes des changements et des altérations, jusque-là inconnus, que subissent la bière et le vin ? Quels moyens a-t-il adoptés pour combattre la maladie fatale du ver à soie, maladie qui, en une seule année, a occasionné au midi de la France une perte dépassant une centaine de millions de francs ? Comment est-il arrivé à une méthode pour exterminer le fléau connu sous le nom de choléra des poules, ou la maladie mortelle des bestiaux, l'anthrax, qui a tué des millions de bestiaux ? Et enfin, comment a-t-il pu soulever le voile qui cache l'action du plus mystérieux de tous les poisons : le virus rabique ?

Le temps dont je dispose ne me permet seulement d'indiquer l'esprit qui a guidé Pasteur dans tous ses travaux et d'esquisser dans quelques exemples la nature de son œuvre. Nous pouvons nous faire une idée de la grandeur et de l'immense portée de cette œuvre, si nous nous rappelons que c'est à Pasteur que nous devons la fondation de la science bactériologique, une science qui s'occupe de ces organismes minimes qui s'appellent microbes et qui jouent un rôle si important dans la vie animale, et, peut-être, végétale ; une science qui tend à révolutionner profondément la théorie et la pratique de la médecine ; une science qui, entre les mains de sir Joseph Lister, a déjà donné naissance à une nouvelle application bienfaisante dans la découverte de la chirurgie antiseptique.

Tout le secret du succès de Pasteur peut être résumé en peu de mots. Il consistait dans l'application des méthodes exactes des recherches physiques et chimiques à des problèmes qui, jusque-là, avaient été attaqués par des méthodes moins précises et moins systématiques.

Ses premières recherches avaient été du domaine purement chimique. Près de quarante ans se sont écoulés depuis la publication de son premier mémoire, mais déjà ce travail dénote le caractère de l'homme et trace les grandes lignes sur lesquelles reposeront tous ses travaux subséquents.

De toutes les découvertes merveilleuses et riches en conséquences de la chimie moderne, la plus intéressante et la plus importante est peut-être celle de l'existence de composés qui, bien que possédant la même composition, sont absolument différents au point de vue de leurs propriétés. Le premier exemple de ces corps isomériques, comme on les appelle en chimie, fut celui indiqué par le grand chimiste suédois Berzélius. Il démontra que l'acide tartrique extrait des lies de vin avait exactement la même composition qu'un acide rare, ayant des propriétés toutes différentes, qui se trouvait quelquefois dans le tartre déposé par quelques vins de certains districts des Vosges. Berzélius nota simplement ce fait et ne tenta pas de l'expliquer. Plus tard, Biot constata que ces deux acides différaient non seulement dans leurs caractères chimiques, mais encore dans leurs propriétés physiques ; l'un (l'acide commun) possédant le pouvoir de

dévier à droite le plan de la lumière polarisée, l'autre étant dépourvu de toute activité optique. Mais il fut réservé à Pasteur de donner l'explication de ce phénomène singulier et unique, car il démontra que l'acide optiquement inactif était composé de deux substances qui avaient la même composition chimique, mais différaient dans leurs propriétés optiques. L'un se trouva être l'acide tartrique ordinaire dextrogyre; l'autre, un nouvel acide qui déviait au même degré à gauche le plan de la lumière polarisée. Comme germe de ses recherches subséquentes, il est intéressant de noter ici le fait que Pasteur démontra que ces deux acides pouvaient être séparés par une fermentation provoquée par une trace d'une espèce spéciale de moisissure. L'acide tartrique commun se décompose dans ces conditions le premier, en sorte que, par l'action limitée de ce ferment, on peut isoler l'acide lévogyre plus rare.

Les sept années suivantes de la vie de Pasteur furent occupées par des recherches sur la connexion entre la forme cristalline, la composition chimique et les propriétés optiques des corps, et les résultats — qui semblent bien simples, étant considérés au point de vue du fait accompli — ne furent obtenus qu'à force de labeurs pleins d'abnégation, labeurs qui ne peuvent être appréciés que par ceux qui ont marché dans cette voie attrayante et souvent fallacieuse, et par une attention soutenue pour des détails minutieux ainsi que pour les principes généraux. La connaissance de l'action de la moisissure dans les changements de l'acide tartrique amena Pasteur à étudier la bête noire des chimistes : la fermentation. Les recherches, commencées en 1857, non seulement jetèrent un nouveau jour sur ces changements chimiques des plus compliqués et tracèrent le chemin que devaient suivre les perfectionnements scientifiques apportés à la brasserie et à la fabrication du vin, mais furent encore les étapes vers ces généralisations supérieures qui constituent la base de la science bactériologique.

L'histoire des différentes théories qui, depuis les temps anciens jusqu'à nos jours, furent proposées pour expliquer la transformation, dans des conditions déterminées, du sucre en alcool; celle de l'alcool en vinaigre est l'un des plus intéressants chapitres de la littérature chimique. Mais, malgré tout son intérêt, le temps me manque pour m'y arrêter. Il suffira de dire ici que ce fut Pasteur qui dissipa l'obscurité, en expliquant les faits apparemment contradictoires et en réduisant à néant les hypothèses erronées. Tout cela fut fait par des expériences soignées et par une intelligence grandie aux méthodes exactes qui font la force de la science moderne.

Comment Pasteur arriva-t-il à ce résultat? Il fit voir, en premier lieu, que les changements qui se produisaient dans chacun des différents processus de la fermentation étaient dus à la présence et au développement d'un organisme minime appelé ferment. Si l'on exclut toute trace de ces ferments, aucun changement n'a plus lieu. Le moût de brasserie, ainsi préservé, reste pendant des années inaltéré. Le lait et d'autres liquides complexes ne tournent pas, même étant exposés à l'air, pourvu qu'ils soient à l'abri de ces ferments. Mais introduisez une trace de ces êtres microscopiques, et vous constatez immédiatement les changements particuliers qu'eux seuls peuvent produire. Quelques cellules de levure suffisent pour provoquer la fermentation vineuse d'une solution de sucre. Pasteur le dit très clairement : « Mon opinion décisive sur la nature de la fermentation est celle-ci : L'acte chimique de la fermentation est essentiellement un phénomène corrélatif d'un acte vital qui commence et finit avec elle. Je pense qu'il n'y a jamais de fermentation alcoolique sans qu'il n'y ait en même temps organisation, développement, multiplication de globules, ou vie consécutive des globules déjà formés. »

Ajoutez à une bière saine ou à un vin, sur la pointe d'une aiguille, une trace de la culture spéciale qui accompagne la fermentation acétique, et vous les verrez se transformer en vinaigre. Placez une trace tout aussi petite de l'organisme lactique dans votre lait doux, — qui pourrait avoir été pendant des années conservé à l'état frais en l'absence de ce ferment, — et, au bout de quelque temps, vous constatez qu'il a tourné. De plus, l'organisme (levure) qui provoque la fermentation alcoolique est incapable de déterminer la fermentation acétique, et *vice versâ*, en sorte que chaque changement chimique particulier est produit par l'action vitale d'un organisme spécial. En son

absence, le changement ne peut pas avoir lieu; en sa présence, ce n'est que ce changement qui peut se produire.

Nous pouvons demander ici, comme l'a fait Pasteur, pourquoi la bière ou le vin deviennent-ils aigres étant exposés à l'air ambiant? Pasteur a répondu à cette question d'une façon décisive dans un travail qui est un des plus remarquables et des plus importants exemples de recherche expérimentale moderne. Le lait et la bière, devenus aigres par l'exposition à l'air, contiennent des microorganismes vivants qui n'existaient pas dans les liquides frais. D'où viennent ces organismes? Existent-ils ou leurs germes dans l'air, ou bien ces êtres microscopiques prennent-ils naissance, par un processus de génération spontanée, dans des matériaux non doués de vie?

Dans la controverse à laquelle a donné lieu la théorie de la génération spontanée, les deux partis ont fait preuve de beaucoup d'esprit et de savoir; mais, à la fin, Pasteur sortit victorieux, ayant démontré, par une série d'expériences extrêmement délicates et concluantes, l'existence des microorganismes et de leurs spores dans l'air. Il fit voir que, tandis que l'air non purifié était capable de provoquer toutes sortes de fermentations, le même air, débarrassé des germes qu'il tenait en suspension, ne pouvait plus produire ces changements. Enlevez le germe spécial qui détermine certain changement pathologique, et ce changement n'aura plus lieu. A l'intérieur du raisin, dans le sang sain, il n'existe ni microorganismes pathogènes, ni leurs germes; piquez le raisin ou blessez le corps animal, et les germes qui flottent dans l'air ambiant se déposent sur le jus de raisin ou sur le tissu blessé et provoquent des changements — fermentatifs ou putrides — avec tous leurs symptômes particuliers. Mais écrasez le raisin ou blessez l'animal dans des conditions qui excluent la présence des germes ou les détruisent, et vous ne verrez aucun changement se produire : le jus de raisin reste doux et la blessure saine.

J'ai dit que tout changement fermentatif particulier est accompagné par la présence d'un ferment spécial. A cette importante conclusion, on n'est arrivé qu'après de longues recherches expérimentales. De quelle manière y est-on arrivé? En cultivant artificiellement ces organismes. De même que le botaniste ou le jardinier choisit dans la multitude de plantes sauvages celle qu'il veut cultiver, et, en la plantant dans le sol favorable à son développement, en obtient des récoltes plus ou moins pures, le bactériologiste peut obtenir, par une sélection soignée, ce qu'on appelle une culture pure de chacun de ces microorganismes. La culture pure obtenue, il s'agit de déterminer quelles sont les propriétés distinctives de cet organisme spécial, et quels sont les changements qu'il produit dans le milieu où il se développe. Lorsque ces données sont une fois établies, il n'est pas difficile de les appliquer à la pratique. C'est ainsi que Pasteur fut amené à étudier les maladies de la bière et du vin.

En 1871, Pasteur visita une des plus grandes brasseries de Londres, dans laquelle l'usage du microscope était à cette époque inconnu. Par un simple coup d'œil jeté sur la levure, Pasteur se rendit compte de l'état de la fabrication et put expliquer aux brasseurs la cause des troubles sérieux qui y survenaient et occasionnaient souvent une perte de 20 pour 100 du produit. Cette cause n'était autre que la présence d'organismes étrangers dans la levure. Et de même que la levure pure est la cause de la conversion du moût en bière, les organismes étrangers, qui diffèrent morphologiquement de la levure, et dont la présence peut, par conséquent, facilement être constatée, sont la cause de l'acidité, de la viscosité, du trouble et des autres maladies qui rendent la bière imbuvable. On peut dire sans exagération que le microscope qui, avant les recherches de Pasteur, avait été presque inconnu dans les brasseries, y est actuellement devenu tout aussi commun que le thermomètre ou le saccharimètre. A l'aide de cet instrument et par les méthodes qu'enseigne Pasteur, la levure, qui de tous les matériaux de brasserie se prête le moins au discernement pratique, devient facile à estimer quant à sa pureté ou à son impureté, à sa vigueur ou à sa faiblesse, et, par conséquent, quant à son effet fermentatif. Ainsi, tandis que naguère des matériaux très coûteux couraient souvent le risque d'être abîmés par des organismes nuisibles inconsciemment introduits

dans les moûts avec la levure, de nos jours ces grandes pertes pécuniaires peuvent facilement être évitées.

De toutes les industries, la brasserie est peut-être la seule qui demande des soins extrêmement méticuleux en ce qui concerne la propreté. Les matériaux de brasserie, les produits et les sous-produits sont tellement putrescibles, les organismes désastreux existent en si grand nombre dans l'air ambiant, que les plus petites quantités de ces substances qui restent dans les vaisseaux ou dans les tuyaux, transforment ces endroits en véritables foyers de propagation de microorganismes, qui envahissent les moûts et les abîment. Sans le microscope, il est impossible de découvrir le lieu où s'est produit un manquement à la discipline de propreté suprême ; avec le concours du microscope, nous pouvons traquer les microorganismes jusqu'à leur source, que ce soit un appareil mal nettoyé, une impureté qui souille la matière première ou une manipulation peu soignée.

Parmi les applications directes des recherches de Pasteur, la pasteurisation des bières mérite une mention spéciale. Pasteur démontra que des températures bien au-dessous du point d'ébullition suffisaient pour tuer, dans des liquides alcooliques, les organismes nuisibles. A la faveur de ces résultats, d'énormes quantités de bière de basse fermentation sont tous les jours soumises à la pasteurisation, et échappent ainsi aux altérations qu'occasionnent les microorganismes dans les bières qui n'ont pas subi ce traitement. Pour des raisons spéciales que je ne puis exposer ici, les bières anglaises ne peuvent pas, sans inconvénient, être soumises à des températures élevées; mais, si nos bières ne sauraient être préservées par ce traitement, nous sommes à même de déterminer à l'avance quelles sont les conditions les plus favorables à la conservation de chaque bière isolée. L'application d'une température appropriée, l'examen miscroscopique de la bière « forcée » et l'interprétation que nous devons à Pasteur de l'aspect microscopique, suffisent pour prévenir les risques que comportent la conservation et l'exportation d'une bière dont la stabilité est inconnue.

La fabrication de la bière est ainsi devenue une série d'opérations précises et définies, susceptibles d'être contrôlées à chaque phase. Au lieu d'être basée sur l'intuition et l'expérience qui se transmettaient en secret de père en fils, elle repose aujourd'hui sur l'intelligence et l'instruction scientifique du brasseur. Ce changement survenu dans la nature des opérations de brasserie et dans le personnel qui les dirige, a pour point de départ les travaux de Pasteur. D'autres ont beaucoup contribué à la mise en pratique des principes énoncés par lui ; mais c'est à sa patience hors ligne et à son désintéressement, qui l'a fait livrer sans aucune réserve à la publicité tous les résultats obtenus, que les brasseurs de tous pays doivent de savoir faire remonter tout phénomène à une cause contrôlable, et de voir ainsi leur industrie émancipée de l'empirisme et de la routine.

Les recherches de Pasteur sur le vin et ses maladies offrent une grande analogie avec celles que nous venons de rapporter. Comme dans ces dernières, Pasteur avait commencé par découvrir les causes des troubles. Ces causes une fois établies, les remèdes ne tardèrent pas à venir, en rendant d'énormes services au commerce de la France et des autres pays vinicoles.

Le travail suivant de notre Hercule scientifique fut d'une nature différente, mais d'une importance non moins grande. Le midi de la France est une grande contrée de sériciculture. En 1853, la valeur de la soie brute produite se chiffrait à plus de 125 millions de francs, et depuis cette époque les revenus de cette source ont grandement augmenté. Tout d'un coup, cette marée de prospérité recula ; une terrible maladie commença à sévir parmi les vers à soie, et, en 1865, le désastre devint tellement général, que la production totale de soie française n'atteignait pas le chiffre de 25 millions de francs. Tous les moyens imaginables furent tentés pour combattre cette maladie, mais sans succès. La population et le gouvernement de la France — car on était en présence d'un désastre national — étaient au bout de leurs ressources, et l'écroulement complet de l'une des plus importantes industries françaises devenait

imminent. Dans ces conditions, le grand chimiste Dumas, né à Alais, au centre d'un des districts les plus éprouvés, pria son ami Pasteur d'entreprendre l'investigation de cette question. Pasteur qui, jusqu'à cette époque, n'avait jamais vu un ver à soie, se méfiait naturellement d'une tâche aussi difficile ; mais finalement, sur la demande renouvelée de Dumas, il acquiesça, et, en juin 1865, il se rendit dans le Midi en vue d'étudier la maladie sur place. Ses méthodes de recherches prouvèrent encore une fois leur valeur, et, en septembre 1865, Pasteur fut à même de communiquer à l'Académie des sciences les résultats des observations et des expériences qui, frappant le mal à sa racine, indiquaient les moyens d'assurer l'immunité des vers à soie contre le terrible fléau. Sa communication fut vivement critiquée. « Voyez, disait-on, ce chimiste qui, quittant sa propre sphère, a la hardiesse d'édicter des règles dont doivent se guider les médecins et les physiologistes dans le champ de leur spécialité. Pourquoi les moyens qu'il propose seraient-ils plus efficaces que toutes les autres drogues qui ont jusqu'à présent si lamentablement échoué ? »

Pour vous faire apprécier les difficultés que Pasteur avait rencontrées dans ses recherches et comprendre de quelle façon admirable il les surmonta, je dois décrire brièvement la nature de cette maladie, qui est désignée sous le nom de *pébrine*, d'après les taches noires qui couvrent le vers à soie. Elle se déclare par la croissance ralentie et inégale des vers à soie, par leur torpeur, leur mauvaise nutrition et leur mort prématurée.

Déjà avant l'arrivée de Pasteur à Alais, la présence de certains corpuscules microscopiques avait été constatée dans le sang et les tissus de la chenille attaquée et même dans l'œuf qui lui donnait naissance. Ces microorganismes remplissent souvent la totalité des organes qui, chez l'insecte sain, contiennent le liquide clair et visqueux qu'il sécrète ensuite en forme de soie. Naturellement, les vers malades perdent toute leur valeur.

Cette connaissance n'était pas suffisante, car des œufs apparemment sains produisaient des vers malades, incapables de fournir de la soie, tandis que d'autres vers manifestement attaqués donnaient des cocons normaux. Ces difficultés qui, avaient paru trop grandes aux observateurs précédents, furent complètement expliquées par Pasteur. « Les germes de ces organismes », dit-il, « qui sont si minimes, peuvent se trouver dans les œufs et même dans les vers jeunes, sans qu'il soit possible de déceler leur présence. Ils se développent avec la croissance du ver et deviennent visibles dans la chrysalide. L'insecte malade contient invariablement ces corpuscules et est incapable de produire une progéniture saine. »

L'examen de la teigne fut adopté par Pasteur comme un moyen infaillible pour reconnaître les insectes malades. Si la teigne femelle est atteinte, ses œufs — quand même ils ne manifestent aucun signe de contamination — produiront des vers malades. Au contraire, si la teigne ne contient pas de microorganismes, sa progéniture immédiate est saine et produit toujours la quantité normale de soie. Mais ce n'est pas encore tout, Pasteur trouva que des vers sains pouvaient facilement être infectés par le contact avec des vers malades et par les germes contenus dans la poussière des chambres où l'on élève les vers. Des vers ainsi contaminés, mais libres de l'infection héréditaire, peuvent, comme il a été dit plus haut, fournir des cocons normaux, mais — et c'est là un point très important — les teignes dans lesquelles se transforment ces chrysalides, produisent invariablement des œufs contaminés. Cela explique les anomalies mentionnées plus haut. Les vers à soie qui meurent sans avoir fait de cocons sont ceux dont la maladie est héréditaire, c'est-à-dire ceux qui sont nés d'une mère malade. Les vers issus des œufs sains, et qui ont contracté la maladie dans le cours de leur vie, font toujours leur soie, mais ils fournissent des teignes malades, dont la progéniture n'arrive pas à la maturité et ne produit pas de soie.

Comme je l'ai dit, ces résultats ont été reçus assez froidement. Il était difficile de faire croire aux sériciculteurs à l'efficacité du traitement proposé. En face de ce parti pris, Pasteur se décida à faire le prophète. Ayant examiné en 1866, un très grand

nombre de teignes qui avaient produit des œufs destinés à l'incubation ; il prédit, dans un pli cacheté, ce qui devait advenir l'année prochaine des vers issus de ces œufs. Après que les vers de quatorze lots mélangés d'œufs contaminés et sains, eurent fait leurs cocons, le pli fut ouvert et lu, et la prédiction fut comparée aux résultats obtenus dans la pratique. Il fut trouvé que, dans douze cas sur quatorze, il y avait conformité absolue entre la prédiction et l'observation, car il avait été prédit que douze lots seraient malades, et tel, en effet, fut le résultat obtenu. Toutes ces « éducations » avaient été censées être saines par les sériciculteurs ; mais, ayant examiné les teignes de l'année précédente, Pasteur avait pu prédire que les vers seraient perdus. Pour les deux autres lots d'œufs, Pasteur les avaient déclarés sains, et ils fournirent, en effet, un bon rendement en soie. Une si heureuse prophétie ne pouvait pas manquer d'influencer les sériciculteurs les plus obstinés. La méthode de Pasteur fut bientôt généralement adoptée et ne tarda pas à rendre la prospérité aux districts éprouvés par le terrible fléau.

Je vous prie maintenant de m'accompagner dans ma visite à un autre champ de recherches cultivé par Pasteur, champ de recherches qui, peut-être, plus que tous les autres, méritera votre sympathie et provoquera votre admiration, parce qu'il nous a donné un espoir secret de soulever le voile qui cache les causes mystérieuses des maladies infectieuses et de rendre ainsi possible la prévention de celles-ci.

En premier lieu, je dois vous rappeler que les maladies les plus infectieuses reviennent rarement ou jamais, et que, une attaque, même légère, donne au sujet qui l'a subie une immunité contre le retour de la maladie. C'est pourquoi on avait pratiqué, pendant un certain temps, l'inoculation de la lymphe prise sur un sujet atteint d'une forme légère de petite vérole ; mais cette inoculation amenait souvent des attaques sérieuses et même fatales de cette maladie. Néanmoins, la vaccination préconisée par Jenner, c'est-à-dire la substitution, à la maladie sérieuse, d'une forme bénigne de petite vérole, fut une innovation d'une très haute importance. Mais la grande découverte de Jenner restait, récemment encore, un fait isolé, parce qu'elle ne conduisit pas à une méthode générale de traitement préventif d'autres maladies et ne reçut pas d'explication rationnelle. C'est à Pasteur que la science doit la généralisation de la méthode de Jenner et une explication qui laisse prévoir la possibilité du traitement préventif de bien des maladies infectieuses. Ce fut son expérience, basée sur ses recherches sur la fermentation, qui fit connaître la nature du poison de ces maladies et qui démontra la possibilité d'atténuer ou d'affaiblir le virus, en fournissant une méthode générale d'inoculation préventive.

J'ai dit plus haut comment se fait la culture pure d'un microbe. De même que la production de l'alcool pur est déterminée par la présence de la levure pure, les maladies infectieuses sont dues à la présence de certains organismes définis, qui peuvent être cultivés artificiellement et provoquent des maladies spéciales. Pourrait-on, par un système de culture artificielle, modifier ou affaiblir le virus d'un microbe donné, au point de rendre possible l'inoculation d'un virus modifié qui, étant sans danger pour l'organisme animal, soit encore capable de prévenir l'attaque de la maladie spéciale ? Tel fut le problème que Pasteur s'appliqua à résoudre. Bien que difficile, ce problème n'était nullement insoluble. Pasteur connaissait non seulement la vaccination jennérienne, mais encore toutes les modifications que la culture pouvait produire dans les plantes. Le premier cas où Pasteur ait réussi à effectuer cette atténuation du poison, fut celui de la maladie connue sous le nom de choléra des poules. De même que beaucoup d'autres maladies, celle-ci est occasionnée par la présence d'un microorganisme que l'on trouve dans le sang et les tissus de l'oiseau attaqué. Il suffit d'une goutte de ce sang introduite sous la peau d'une poule bien portante pour que ce microbe envahisse tout son corps. Et si l'on prépare une culture pure de ces microbes, elle est — même après une série de générations — un poison tout aussi violent que le sang primitif. C'est ici que vient la découverte. Si l'on expose pendant plusieurs semaines ces cultures à l'air pur, en maintenant une température appropriée, et que l'on essaye de temps en temps leur action physiologique, on trouve que le poison devient de moins en moins

puissant, en sorte que, au bout de deux mois, la dose qui aurait été fatale au début, ne trouble plus, en aucune manière, la santé de la poule. Inoculons ce virus atténué à une poule : l'oiseau éprouve un léger malaise, mais se remet bientôt. Administrons-lui maintenant une dose de poison non affaibli, et, en manière de contrôle, inoculons la même dose à un oiseau qui n'a pas subi d'inoculation préventive. Quel est le résultat ? Le premier oiseau reste indemne, tandis que le second périt. L'inoculation préventive a rendu le premier oiseau réfractaire à la maladie. Pasteur démontra l'exactitude de ce fait sur des milliers de cas. La mortalité des poules qui, avant l'adoption de la méthode de Pasteur, s'élevait dans quelques districts à 10 pour 100, est descendue, après l'adoption générale de cette méthode, à moins de 1 pour 100.

On ne saurait attribuer une trop haute valeur à cette découverte, car elle prouve que la nature toxique des microbes, loin d'être inaltérable, peut artificiellement être modifiée et réduite.

Cela explique le fait que, dans une maladie épidémique, le virus subsiste ou s'épuise suivant les conditions auxquelles il se trouve soumis. Nous avons ici un cas semblable à celui de la vaccination jennérienne, sauf qu'ici la relation entre le poison fort et le poison atténué est devenue connue, tandis que dans la vaccination de Jenner elle était restée cachée. C'est donc le premier triomphe de recherche expérimentale dans le domaine des maladies microbiennes, et la méthode qui a pour base l'atténuation du virus est d'une haute importance, vu qu'elle est applicable non seulement au choléra des poules, mais encore à quelques autres maladies.

Je vais parler d'une de ces maladies qui est un fléau fatal aux bestiaux et qui se transmet souvent aux hommes. C'est l'anthrax ou maladie des trieurs de toison. Ce fléau est également dû à un microbe qui peut être cultivé comme tous les autres et dont le virus peut être atténué par un traitement spécial que je ne décrirai pas. Quel est l'effet de l'inoculation aux bestiaux de ce poison atténué? Agit-il comme préservatif? Pasteur a répondu à ces questions par une expérience concluante. Vingt-cinq moutons pris au hasard dans un lot de cinquante furent vaccinés avec le virus affaibli, et au bout de quelque temps le lot tout entier fut traité par le virus fort. La première moitié du lot resta saine, tandis que la seconde succomba à l'anthrax. Depuis la découverte de cette méthode, non moins de 1,700,000 moutons et 90,000 bœufs furent ainsi vaccinés, et l'année dernière 269,599 moutons et 34,464 bœufs reçurent le même traitement. La mortalité qui avait été, avant l'introduction du traitement préventif, de 10 pour 100 dans le cas de moutons, fût ainsi réduite à moins de 1 pour 100. Les agriculteurs des districts contaminés ont tous adopté la méthode de Pasteur, et les compagnies d'assurances agricoles font de l'inoculation préventive une condition *sine quâ non* de l'assurance des bestiaux.

Mon histoire ne finit pas encore avec cette découverte. Je dois encore vous rapporter la plus remarquable de toutes les recherches de Pasteur, celle qui est relative à la rage et à l'hydrophobie. Avant 1870, époque à laquelle Pasteur commença l'étude de cette maladie, la nature de celle-ci était à peu près inconnue.

Elle était entourée de cette horreur mystérieuse que provoque souvent l'action des poisons secrets, et cette horreur était augmentée par le fait que le développement du poison introduit dans l'organisme par la morsure d'un chien enragé pouvait durer des mois avant qu'une mort terrible suivît de près l'apparition des premiers symptômes. On connaissait pourtant que le virus était contenu dans la salive des chiens enragés, mais les expériences faites sur l'inoculation de cette salive n'ont pas donné de résultats concluants, et l'obscurité la plus complète régnait sur l'action de ce poison avant les recherches de Pasteur. Pasteur commença par constater que la maladie était toujours localisée dans les centres nerveux, et c'était ces centres nerveux qu'il considérait comme le siège du virus ou du microbe. Il le prouva expérimentalement en injectant à un animal bien portant une portion de la moelle épinière d'un chien rabique. Dans ce cas, la rage survenait beaucoup plus rapidement et sûrement que par l'injection de la salive. Ce fut le premier pas vers la solution du problème. La maladie a son siège dans

les centres nerveux, et elle ne se manifeste, par conséquent, que lorsque ces centres nerveux sont attaqués. Cela explique la diversité de périodes d'incubation que montre la maladie. Le virus doit avoir traversé la moelle épinière avant que se manifestent les symptômes de la maladie, et l'espace de temps qu'il met à la remonter dépend de plusieurs circonstances. S'il en est ainsi, la période d'incubation doit être considérablement abrégée si le virus est directement introduit dans les centres nerveux. L'expérience confirma cette déduction. Des chiens auxquels le virus était inoculé sous la *duremère* devenaient invariablement rabiques dans une période de temps qui excédait rarement onze jours.

Le virus rabique pouvait-il être affaibli comme tous les autres poisons précédemment étudiés par Pasteur? Ici la difficulté était beaucoup plus grande, toutes les tentatives d'isoler ou de cultiver le microbe rabique en dehors de l'organisme animal ayant échoué. Mais l'énergie et la prévoyance de Pasteur surmontèrent cette difficulté. Il découvrit une méthode par laquelle ce terrible poison pouvait être atténué à tel point qu'il perdait tout caractère virulent, tout en restant en même temps assez puissant pour agir comme préservatif. Les chiens qui avaient subi une inoculation préventive de ce virus atténué pouvaient impunément être exposés aux morsures des chiens enragés et supporter l'inoculation du virus rabique le plus puissant.

Mais il y a encore une autre question. L'action préventive du virus atténué sera-t-elle efficace, lorsque l'inoculation est faite, après la morsure d'un animal enragé? Si c'est le cas, il serait possible de sauver de cette manière la vie aux personnes mordues par des chiens enragés. L'expérience ne tarda pas à répondre affirmativement à cette question. Nombre de chiens ont reçu des morsures d'autres chiens atteints de rage ou des inoculations sous-cutanées de virus rabique. Quelques-uns de ces chiens avaient été soumis au traitement préventif, les autres n'avaient pas subi ce traitement. Des premiers, pas un seul n'est devenu enragé, tandis qu'un grand nombre des derniers ont succombé à la rage. Il ne coûte pas à un physiologiste d'expérimenter sur des chiens. Mais soumettre des êtres humains à un traitement nouveau et, peut-être, très dangereux, est une chose autrement grave. Pasteur franchit ce pas difficile, et aujourd'hui la gratitude de la race humaine lui est acquise.

Au front de l'institut Pasteur à Paris se trouve une statue coulée en bronze avec un art remarquable. Elle représente un garçon berger engagé dans une lutte mortelle avec un chien enragé qui avait déchiré ses brebis. Avec ses mains nues, et sans autres armes que son sabot de bois, le garçon est resté vainqueur. Il a tué le chien, mais il a reçu de terribles morsures dans le combat. Le groupe ne représente point une lutte mythologique quelconque. L'événement réel a eu lieu en octobre 1885, et ce garçon, Jupille, a été le deuxième sujet qui ait subi le traitement antirabique. Le succès a couronné le traitement, car Jupille est resté sain et sauf, et son exploit héroïque avec ses conséquences est devenu historique. « *Cest le premier pas qui coûte.* » Aussitôt que le succès du traitement antirabique a été connu, d'autres personnes qui se trouvaient dans le même cas que le garçon berger sont venues demander à Pasteur son remède contre la terrible maladie, remède qui leur a été offert gratuitement. Dès lors, des foules de personnes de tout âge, de tout état, de tous pays, mordues par des animaux rabiques, se rendaient tous les jours au laboratoire de Pasteur, rue d'Ulm, qui, d'un paisible lieu de recherches scientifiques, semblait avoir été transformé en une salle d'hôpital le jour des consultations. J'y ai vu des paysans français, des *moujiks* russes (mordus par des loups enragés), des Arabes basanés, un *policeman* (sergent de ville) anglais, des femmes et des enfants de tout âge, en tout une centaine de malades. Tous subissaient le traitement soigné qui devait les prévenir contre une fin terrible. Un tel spectacle ne s'oublie pas. Peu à peu, ce traitement merveilleux d'une maladie mortelle attira l'attention des hommes de la science du monde civilisé. La nation française érigea au grand savant un monument — qui vaut mieux qu'une statue, — l'institut Pasteur, destiné à la mise en pratique du traitement antirabique et muni de laboratoires spéciaux pour toutes les recherches qui concernent le traitement préventif des maladies infectieuses.

Car, il ne faut pas l'oublier, nous ne sommes aujourd'hui qu'au seuil de ces grands problèmes, et ce qui a été fait n'est qu'un indice de ce qui reste à faire. Depuis 1885, vingt stations antirabiques ont été établies dans différentes parties du monde, à Naples, Palerme, Odessa, Saint-Pétersbourg, Constantinople, Rio-Janeiro, Buenos-Ayres et Kavannah.

L'Angleterre a aussi pris part à cette œuvre. En 1885, j'ai émis à la Chambre des communes un projet de résolution tendant à la nomination d'une commission pour l'investigation de la méthode de traitement antirabique de Pasteur. Cette commission comprenait les premiers savants et médecins anglais, sir James Paget, sir Joseph Hister, les docteurs Burdon Sanderson, Lauder Brunton, Quain, Fleming, le professeur Victor Horsley et moi. Nous avons examiné la question, étudié les détails d'un nombre de cas, répété les expériences de Pasteur sur des animaux, discuté les statistiques publiées, et à l'unanimité nous sommes arrivés à la conclusion que toutes les assertions de Pasteur étaient justifiées et que son traitement antirabique constituait un grand et réel bienfait pour l'humanité. Depuis, S. A. R. le prince de Galles, qui s'intéresse vivement aux questions concernant le bien-être de son peuple, a visité l'institut Pasteur et s'est prononcé résolument en faveur du mouvement dû à l'initiative du lord-maire de Londres et ayant pour but de témoigner à Pasteur, par un subside à son institut, notre gratitude pour les soins qu'il a donnés à nos 250 nationaux qui ont suivi le traitement antirabique. Il s'agissait également de fournir aux personnes pauvres mordues par des animaux enragés les moyens pour le voyage et le séjour à Paris pendant tout le temps nécessaire pour le traitement. Ce dernier dure environ une quinzaine et n'est presque pas douloureux.

Je vais maintenant répondre à la question de savoir si ce traitement est une cure réelle? Des doutes ont été émis à ce sujet par des personnes dont quelques-unes persistent ou semblent persister dans leur opinion, et accablent d'injures Pasteur malgré tout ce qui se dit et se fait. De tout ce qui est connu sur cette matière, il semble résulter que, sur 100 personnes mordues par des chiens ou par des chats enragés, et non traitées par la méthode de Pasteur, 15 à 20 succombent à la rage. Les morsures à la face sont beaucoup plus dangereuses, et la proportion des issues fatales s'élève à 80 pour 100. Or, des 2,164 personnes traitées à l'Institut Pasteur depuis le mois de novembre 1885 jusqu'au mois de janvier 1887, 32 seulement sont mortes, ce qui donne une mortalité de 1.4 pour 100 au lieu de 20 à 50 pour 100. Parmi ces personnes, il y en avait 214 mordues à la face, qui, sans le traitement de Pasteur, auraient fourni une mortalité d'environ 80 pour 100. Cela rend encore plus remarquable le taux de mortalité indiqué plus haut, surtout si l'on prend en considération que, dans tous ces cas, la rage a été constatée chez les animaux qui avaient fait les morsures. L'efficacité du traitement antirabique a été démontrée d'une manière plus marquée encore en 1887 et 1888. En 1887, 1778 personnes ont été traitées avec une mortalité de 1.3 pour 100, tandis que l'année dernière 1626 cas ont donné une mortalité de 1.16 pour 100.

Les statistiques du traitement antirabique dans d'autres pays ont fourni des résultats semblables, en prouvant par là l'efficacité incontestable de la méthode de Pasteur. En fait, dans aucun cas de maladie dangereuse, la cure n'est aussi probable. De plus, malgré l'assertion du contraire, pas un seul cas de mort ne peut être imputé au traitement lui-même. Comme preuve de ce que l'inoculation est inoffensive, je citerai le fait que tous les assistants de Pasteur et tous ceux qui travaillent dans son laboratoire ont subi le traitement préventif sans qu'il se soit produit parmi eux un seul cas d'hydrophobie.

Vous savez sans doute que le traitement préventif de Pasteur a été fortement critiqué par certaines personnalités, dont quelques-unes se sont même livrées à des attaques personnelles des plus violentes contre ceux qui se déclaraient partisans de la méthode de Pasteur. Nous n'avons pas besoin de craindre ces personnalités, ni de les haïr. Leur opposition est tout aussi impuissante à arrêter la marche de la science que le fut

l'ordre du roi Canute de faire reculer la marée montante. Restons sur le terrain des faits établis, et nous pouvons défier toutes les attaques.

Mais pourquoi le traitement préventif n'est-il pas couronné *dans tous les cas* de succès? Pourquoi a-t-on à constater après l'inoculation des cas de mort dus à la rage? La réponse n'est pas longue à chercher. En premier lieu, de même que la vaccination ne donne pas toujours l'immunité contre la petite vérole, la vaccination rabique peut aussi quelquefois échouer. Ici, encore une fois, le traitement antirabique est une course entre le virus fort et le virus atténué. Dans les cas où la morsure se trouve à proximité d'un centre nerveux, la maladie fatale peut devancer le traitement dans cette course entre la vie et la mort. Si le virus atténué arrive à agir à temps, il amène la vie. Si c'est le virus fort qui agit le premier, la mort est inévitable.

Un mot encore. J'ai dit que Pasteur est encore — comme il l'a été toujours — chimiste. Comment cela s'accorde t-il avec le fait que toutes ses recherches récentes semblent être entièrement du domaine biologique? Elles semblent l'être, mais elles ne le sont pas. Permettez-moi de l'expliquer en peu de mots. Vous savez que la levure produit une substance chimique particulière, l'alcool. Nous ne savons pas encore comment elle le produit, mais le fait reste. Graduellement, par les recherches de Pasteur, nous arrivons à comprendre que ce n'est pas là un cas isolé, mais que le développement de tout microorganisme a pour résultat la formation d'une substance chimique spéciale, et que le vrai virus pathogénique n'est pas le microbe lui-même, mais le composé chimique qu'il produit dans son développement.

La diphtérie est accompagnée par l'existence d'un microbe particulier, qui ne se développe qu'en dehors du corps, et pourtant la mort survient souvent avec une terrible rapidité. La mort est occasionné dans ce cas non par le microbe lui-même, mais par les produits de sa croissance qui pénètrent dans le système, quoique le microbe ne s'y développe pas. Ce bacille diphtérique peut être cultivé et le poison chimique qu'il produit peut complètement être séparé du microbe lui-même par filtration, juste de la même manière que l'alcool peut être séparé de la levure. Si une goutte du liquide obtenu est administrée à un animal, il meurt avec tous les symptômes de la diphtérie.

Ces expériences et d'autres faites sur les microbes de quelques autres maladies, conduisent à la conclusion que, dans les maladies infectieuses, la cause de la mort réside dans l'empoisonnement par un corps chimique défini, le microbe lui-même étant non seulement le semeur de l'infection, mais encore l'artisan du poison. De plus, il a été récemment démontré qu'une petite dose de ces composés chimiques solubles confère l'immunité. Si l'on administre le poison de façon à éviter un empoisonnement rapide et à accoutumer graduellement l'animal à sa présence, l'organisme devient réfractaire non seulement aux doses toxiques de ce poison, mais encore à la présence du microbe lui-même. De telle sorte que, au lieu d'introduire le microbe lui-même dans le corps, il n'est nécessaire que de vacciner avec une substance chimique qui, à grandes doses provoque la maladie, mais à petites doses ne fait que conférer l'immunité contre cette maladie. *Similia similibus curantur.*

Nous restons donc ici toujours sur le terrain chimique. Il est vrai que ce terrain est gros de merveilles inexpliquées. Mais toutes ces merveilles sont régies par des lois que la science finira un jour par connaître.

En terminant, j'éprouve en quelque sorte le besoin de me justifier d'avoir occupé ce soir votre attention par un sujet aussi grave. Mais j'espère que vous m'excuserez, vu que mon désir a été d'expliquer aussi clairement que possible l'œuvre de la vie d'un chimiste qui a donné à l'humanité des bienfaits sans précédents. En manière de conclusion, je me permets de citer les nobles paroles de notre héros prononcées à l'ouverture de l'Institut Pasteur, en présence du président de la République française :

« Deux lois adverses me semblent actuellement aux prises. L'une, une loi de sang et de mort, révélant tous les jours de nouveaux modes de destruction, force les nations d'être toujours prêtes pour le champ de bataille. L'autre, une loi de paix, de travail,

de sécurité, a pour objet de délivrer la race humaine des calamités qui la guettent.

« La première ne cherche que des conquêtes violentes, la seconde le soulagement de l'humanité. L'une sacrifie les vies de centaines de mille hommes à l'ambition d'un seul, l'autre met la vie d'un seul homme au-dessus de toutes les victoires. La loi dont nous sommes les instruments se mêle même au carnage pour guérir les blessures saignantes faites par la loi de guerre. Le traitement par nos méthodes antiseptiques peut conserver la vie à des milliers de soldats.

« Laquelle de ces deux lois l'emportera ? Dieu seul le sait. Ce dont nous pouvons être sûrs, c'est que la science, en obéissant à la loi d'humanité, travaillera toujours à élargir les limites de la vie. »

PERFECTIONNEMENTS RÉCENTS DANS LES MÉTHODES DE FABRICATION DU CHLOROFORME

Par M. Samuel P. Sadtler.

(*The Pharmaceutical Journal*, 3 août 1889.)

Il est notoire, dans le commerce de drogues et de produits chimiques, que, depuis 1885, une baisse considérable s'est produite dans le prix du chloroforme, et que cette baisse s'est maintenue jusqu'à présent.

Ce changement indique soit une réduction du coût de la matière première, soit un perfectionnement décisif dans les méthodes existantes de fabrication, soit l'introduction de méthodes entièrement nouvelles. C'est à cette dernière cause qu'est dû l'avilissement du prix du chloroforme.

Les anciens procédés de fabrication, basés sur l'action du chlorure décolorant sur l'alcool, ont fait place à ce que l'on appelle *procédé à l'acétone*. Ce procédé n'est point une découverte récente. En 1832, Liebig, en continuant sa première publication sur les propriétés du « chlorure de carbone » (chloroforme) qu'il venait de découvrir, mentionne que ce composé peut être obtenu en très grandes quantités par l'action du chlorure décolorant sur l' « esprit pyroacétique » (acétone), ainsi que par l'action du même chlorure sur l'alcool. Le fait que pendant tout ce temps l'alcool a été préféré à l'acétone comme matière première de la fabrication du chloroforme, est principalement dû à ce que récemment encore on ne savait pas fabriquer industriellement de l'acétone pure, et aussi à l'assertion erronée de Siemerling, citée dans les ouvrages chimiques, que 33 pour 100 seulement de chloroforme peuvent être obtenus par l'action du chlorure décolorant sur l'acétone. Maintenant que l'acétone est fabriquée sur une grande échelle et d'une très grande pureté, et qu'il a été démontré que son rendement en chloroforme est presque théorique (dans la pratique, l'acétone fournit souvent 200 pour 100 de chloroforme; théorie, 206 pour 100), les choses ont pris un aspect différent. En effet, comme l'a dit l'un des témoins à charge cités dans le procès récent auquel a donné lieu la nouvelle méthode de fabrication (Michaelis contre Roessler), ce procédé est « d'une haute importance pour les fabricants de chloroforme et d'une très grande valeur pour le public, attendu qu'il permet de fabriquer le chloroforme à un prix qui constitue à peu près la moitié du coût du chloroforme fabriqué d'après les anciennes méthodes ».

L'auteur de cette note, qui a eu l'occasion d'étudier à fond le nouveau procédé, se propose de tracer les grandes lignes de cette révolution récente qui s'est opérée dans la fabrication du chloroforme.

En 1881, le *Verein für Chemische Industrie* ayant commencé à fabriquer de l'acétone beaucoup plus pure que celle employée comme dissolvant, l'ancienne idée de Liebig, relative à la fabrication du chloroforme avec l'acétone, a été reprise, en 1882, par le *Verein Chemischer Fabriken* de Mannheim (Allemagne), et, l'année suivante, par la première compagnie qui s'est mise à fabriquer de l'acétone pour toutes les deux.

En 1884, M. F. Roessler, de la *Roessler et Hasslacher Chemical Company*, de New-York, a visité l'Allemagne et a étudié ce procédé que sa Compagnie exploite actuellement sous les brevets de Gustav Rumpf. En 1885, M. G. Michaelis, d'Albany, a breveté un procédé pour distiller de l'acétate de chaux brut (de préférence, comme dit l'inventeur, de « l'acétate de chaux brun ») et utiliser les produits de distillations liquides, conjointement avec un hypochlorite pour la fabrication du chloroforme.

Le procédé de fabrication de l'acétone, ainsi que le procédé de fabrication du chloroforme étant couverts par des brevets, je puis donner ici les détails de l'opération tels que les ont décrits les inventeurs.

La matière première employée est « l'acétate de chaux gris ». Bien que beaucoup plus pur que « l'acétate brun », ce sel contient encore de l'humidité et de la matière goudronneuse. Pour l'en débarrasser et augmenter par là sa teneur en acétate réel, on le torréfie avant de le soumettre à la distillation sèche. Cette torréfaction forme l'objet d'un brevet pris par Gustav Rumpf, de Francfort (Allemagne), et cédé à Roessler et Hasslacher, de New-York. Elle est effectuée dans une série de trois cornues cylindriques communiquant entre elles et disposées en zigzags l'une au-dessus de l'autre. La position inclinée des cornues, ainsi que les propulseurs mécaniques dont elles sont munies, permettent aux matériaux, introduits par le haut de la cornue supérieure, de descendre dans les cornues inférieures. L'inclinaison des cornues est différente et va en augmentant de la cornue supérieure à la cornue inférieure, de sorte que dans la cornue la plus chaude les matériaux passent le plus rapidement. L'humidité et les vapeurs goudronneuses dégagées par l'acétate de chaux, passent par des tuyaux abducteurs qui se rendent dans la cheminée. L'acétate torréfié est retiré par le bas de la cornue inférieure, tandis que des matériaux frais sont introduits par le haut de la cornue supérieure.

Par ce procédé de torréfaction continue, l'acétate de chaux brut peut être purifié sans subir de décomposition appréciable.

Le second brevet pris par le même et cédé aux mêmes a pour objet la méthode de distillation de l'acétate gris torréfié. Ici, pour assurer le rendement maximum en acétone, le point le plus important est le maintien d'une température uniforme dans toute la masse et l'échauffement lent à une température ne dépassant pas 300° centigrades.

L'inventeur affirme que « dans l'échauffement des acétates en vase clos par la chaleur appliquée extérieurement pour l'obtention de l'acétone, la lenteur et l'uniformité de la température peut être assurée en broyant continuellement les sels, de façon que toutes les portions de la masse soient soumises à la même chaleur résultant du contact direct avec le fond du vase, et en faisant passer de la vapeur sur les acétates dans le cas où la température à l'intérieur du vase devient trop élevée.

La cornue employée dans ce but est munie d'un agitateur mécanique qui tourne autour d'un axe vertical qui traverse le couvercle de la cornue. Celui-ci est encore muni de deux tubes dont l'un sert à introduire de la vapeur en cas de besoin, et l'autre est le tube abducteur des produits de distillation. L'acétone brute ainsi obtenue contient des produits huileux et une grande quantité d'eau provenant de la vapeur condensée. A cet état dilué, l'acétone est traitée par un lait de chaux, pour éliminer les kétones supérieures et autres composés. Elle est ensuite soumise à la distillation dans un alambic plat, et les fractions riches en acétone sont amenées dans une colonne à rectification, où elles sont traitées jusqu'à ce qu'elles ne contiennent presque plus d'eau. Dans la pratique, on emploie deux colonnes à rectification l'une après l'autre, de telle sorte que l'acétone pure obtenue marque 99 ou 100 degrés alcoolimétriques. L'acétone est maintenant bonne pour être directement employée dans la fabrication du chloroforme.

Le procédé et la forme de l'appareil pour conduire cette fabrication constituent l'objet du brevet des États-Unis n° 383992 également pris par G. Rumpf et assigné à Roessler et Hasslacher.

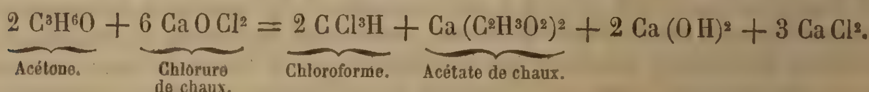
L'inventeur constate en premier lieu que, pour obtenir le plein rendement en chloroforme, il est nécessaire d'user d'une plus grande quantité de chlorure décolorant que

celle indiquée dans le *Dictionnaire de Chimie* de Watts, et dit que, pour 58 livres d'acétone, il faut au moins 600 livres de chlorure de chaux à 35 pour 100 de chlore actif. Le rendement sera alors de 150 à 180 pour 100 en poids de l'acétone employée, au lieu de 33 pour 100 que l'on obtient avec une proportion moins grande de chlorure décolorant.

L'appareil pour la fabrication du chloroforme se compose d'un alambic droit muni d'un agitateur. L'alambic est rempli aux deux tiers environ d'eau et, par l'ouverture pratiquée au haut de l'alambic, on introduit la charge de chlorure décolorant, après quoi on lute avec du ciment l'ouverture et on met en marche l'agitateur. L'acétone, préalablement diluée, est amenée dans l'alambic à l'aide d'une pompe et, arrivée au contact de la solution de chlorure de chaux, donne lieu à la formation de chloroforme qui se dégage par un tube abducteur et se rend dans un serpentin où il se condense et est collecté dans de l'eau.

L'acétone doit être introduite à certains intervalles, sans cela une portion de l'acétone distille inaltérée, ou la réaction devient trop violente. Lorsque le dégagement du chloroforme commence à se ralentir, on introduit de la vapeur dans l'alambic pour réchauffer le mélange et chasser les dernières portions de chloroforme. On laisse alors écouler le contenu de l'alambic, composé d'une solution très étendue d'acétate de chaux mélangée avec de l'hydrate de chaux et chlorure de calcium.

La réaction qui donne lieu à la formation du chloroforme semble être très simple :



$$\underbrace{2\,C^3H^6O}_{\text{Acétone.}} + \underbrace{6\,Ca\,O\,Cl^2}_{\text{Chlorure de chaux.}} = \underbrace{2\,C\,Cl^3H}_{\text{Chloroforme.}} + \underbrace{Ca\,(C^2H^3O^2)^2}_{\text{Acétate de chaux.}} + 2\,Ca\,(O\,H)^2 + 3\,Ca\,Cl^2.$$

Cette équation indique un équivalent de chloroforme formé pour un équivalent d'acétone employée, ou un rendement de 206 pour 100 en poids en chloroforme. Pratiquement, on obtient d'ordinaire 180 pour 100, quoique quelquefois on ait obtenu un rendement de 200 pour 100.

Le chloroforme obtenu est presque exempt de produits accessoires chlorés qui accompagnent souvent le chloroforme fabriqué avec de l'alcool. On le purifie néanmoins en le traitant par de l'acide sulfurique et en lavant; dans cet état, il répond exactement au produit exigé par la Pharmacopée des États-Unis.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA ROTATION SPÉCIFIQUE DU SUCRE DE CANNE

Par M. Clément W. Andrews.

(*Technology Quarterly*, vol. 2, n° 4.)

On admet généralement, après les travaux de Tuchschmid (1), que la rotation spécifique des solutions de sucre pur est indépendante de la température. J'ai donc été très surpris d'avoir trouvé que, dans nombre d'analyses faites à l'aide de plusieurs saccharimètres de différents systèmes, les résultats obtenus diminuaient régulièrement avec l'élévation de la température. Bien entendu, il a été tenu compte du changement de densité de la solution et du changement de longueur du tube, ainsi que de la modification de la rotation spécifique du quartz.

Dans la littérature chimique, je n'ai trouvé que très peu de données sur cette question. En 1842, Mitscherlich (2) émit l'avis que le pouvoir rotatoire du sucre de canne n'était

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. 2, p. 245.
(2) *Berichte der Berl., Acad.*, 1842, p. 150.

pas beaucoup altéré par le changement de température. En 1843, Ventzke (1) trouva que la rotation angulaire d'une solution de sucre de canne était la même à 80-85° centigrades qu'aux températures ordinaires, et, comme la densité diminuait, il a été amené à supposer que la rotation spécifique augmentait avec la température. Dubrunfaut (2) constata, en 1846, qu'une solution de sucre, chauffée à 80° centigrades, perdait 0.04 de sa rotation primitive observée à 19° centig. Corrigeant ce résultat de l'expansion de la solution et de celle du tube, il calcula que la rotation spécifique du sucre de canne à 100° était de 0.0232 inférieure à celle à 0°. Tuchschmid trouva que le décroissement de la rotation angulaire d'une solution à 25 pour 100 entre 10° et 40° centigrades correspondait presque exactement à celui calculé d'après le tableau de décroissement de densités, dressé par Gerlach, et que, par conséquent, la rotation spécifique était indépendante de la température. Ses conclusions sont basées sur la moyenne de quarante lectures à chacune de ces températures; mais les lectures séparées montraient dans chaque cas une déviation de ± 0.3 sur une valeur totale d'environ 18°. En outre, en calculant l'angle qu'il croyait avoir trouvé en supposant que la rotation spécifique était constante, Tuchschmid ne déterminait pas la densité, mais se servait pour sa solution à 24.9 pour 100 des nombres calculés par Gerlach pour une solution à 23.7 pour 100, et admettait que le changement de 10° à 40° était proportionnel à celui de 10° à 27°,5. L'erreur n'affecte que très légèrement le calcul de la différence de rotation angulaire, mais elle rend la quantité absolue trop petite et augmente la pureté apparente du sucre.

En 1875, Hesse (3) publia une série de déterminations de la rotation spécifique du sucre de canne montrant les effets de la concentration. Deux de ces solutions ont donné, à 25°, la même rotation que deux autres de même concentration à 15°; mais l'angle le plus grand observé, 13°,3, et la différence de température étaient trop petits pour rendre les résultats obtenus probants.

Le travail de Hesse est le dernier sur cette matière que j'aie trouvé, et, dans sa revue récente d'analyse polaroscopique, Landolt (4) n'en mentionne pas d'autres.

J'ai refait toutes ces expériences avec des instruments plus délicats, et les résultats obtenus ont confirmé l'assertion de Dubrunfaut relative au décroissement de la rotation spécifique avec l'accroissement de la température, bien que le nombre exprimant le changement par degré centigrade fût un peu moins grand que celui indiqué par Dubrunfaut. Je me suis servi d'un polariscope Laurent, grand modèle, fait à Paris, qui permettait de faire la lecture des minutes. Les lampes, pour lumière de sodium, ont été fournies avec l'instrument. J'ai trouvé que, proprement ajustées, elles étaient moins sujettes à variation d'intensité lumineuse que le brûleur Muencke.

Le tube à observation, fait en laiton, avait une paroi double. Les extrémités étaient coupées avec le plus grand soin à angle droit. La longueur du tube a été déterminée à l'aide du comparateur Rogers, au laboratoire physique de l'Institut technologique. Le comparateur porte des divisions de 0.00001 pouce, et la lecture des dix-millièmes de pouce est très facile. Une série de huit mesurages faits sur différentes parties de la circonférence des extrémités du tube a donné une moyenne de 15.7703 pouces avec une déviation maximum de 0.0002. En réduisant en millimètres et tenant compte de la température, la longueur du tube à 20° centigrades a été trouvée 400 millim. 577. Les plaques recouvrant les extrémités avaient sur toute leur étendue la même épaisseur.

Les poids employés avaient récemment été vérifiés sur le kilogramme étalon, à Washington. Toutes les pesées ont été faites par substitution et réduites au poids dans le vide.

Le calibrage du flacon et du pyknomètre a été fait avec de l'eau distillée en corrigeant

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. 28, p. 101.
(2) *Annales de chimie et de physique*, t. 18, p. 101.
(3) *Annalen der Chemie*, vol. 176, p. 17.
(4) *Berichte der deutschen Chem. Ges.*, 1888, t. 21, p. 191.

les résultats obtenus d'après le tableau 17 des *Physikalisch-chemische Tabellen* de Landolt et Börnstein. Toutes les températures mentionnées plus bas ont été mesurées à l'aide d'un thermomètre récemment vérifié à l'Institut physico-technique, à Charlottenburg.

Les mesurages angulaires relatés plus bas sont les moyennes de non moins de six lectures faites alternativement de droite à gauche, à partir du zéro, à partir de l'angle dans le demi-cercle droit, à partir de l'angle dans le demi-cercle gauche, et à partir de 180°. Les observations ont été faites le soir pour éviter le trouble qui pouvait être occasionné par la lumière solaire.

Le sucre employé avait été préparé en dissolvant du sucre raffiné de meilleure qualité, filtrant, précipitant par l'alcool, lavant par l'alcool, et desséchant à 65° centigrades. 10 grammes de ce sucre ont perdu 0 gr. 0007 étant chauffés pendant plusieurs heures au bain-marie, et ont laissé par la calcination moins de 0 gr. 001 de cendre. Je ne relate pas ici l'essai de ce sucre par la liqueur de Fehling. Sa pureté a ultérieurement été démontrée par sa rotation spécifique, qui était égale à 66°,398 à 20° centigrades pour une solution de $c = 26.01$. La formule de Landolt, calculée d'après les meilleures et les plus récentes déterminations, demande 66°,421 pour la concentration ci-dessus. La différence ne dépasse pas la différence moyenne entre la formule et les déterminations dont elle a été tirée.

La solution employée dans la première expérience devait être une solution type de Ventzke, c'est-à-dire qu'elle devait contenir, à 17°,5 centigrades, 26 gr. 048 de sucre pesé dans l'air, dans le volume de 100 grammes d'eau, pesée dans l'air, à la même température, ou 26 gr. 004 de sucre, dans le vide, dans 100 centimètres cubes réels. Mais il s'est trouvé que le poids effectif du sucre dans l'air était de 26 gr. 066, et celui de la solution 110 gr. 010, ce qui donnait, par la réduction au poids dans le vide, 23.686 pour 100 de sucre.

Avec cette solution, deux séries d'analyses ont été faites à 18° et deux autres à 41°. Le « point de rosée » (dew point) était situé trop haut pour permettre des lectures bien au-dessous de 18°. Dans le tableau suivant, les angles indiqués représentent la moyenne de six lectures :

	Température.	Demi-cercle droit.	Demi-cercle gauche.	Moyenne.	
I.	18°.2	69°.13′.2	69°.21′.0	69°.17′.1	ou 69°.285
II.	18°.8	69°.6′.7	69°.11′.7	69°.9′.2	— 69°.153
III.	41°.3	68°.22′.2	68°.29′.3	68°.25′.75	— 68°.429
IV.	41°.0	68°.26′.5	68°.31′.8	68°.29′.15	— 68°.486

En calculant la rotation spécifique, j'ai combiné les résultats de l'analyse I avec l'analyse II, et III avec IV, ce qui a donné respectivement 69°,219 à 18°,5 et 68°,458 à 41°,15. Il est évident que les variations des lectures séparées sont en partie déterminées par deux causes qui se compensent lorsqu'on prend la moyenne : la différence de température et la légère excentricité du cercle gradué et des parties optiques de l'instrument. Mais même sans prendre en considération cette compensation, la plus grande déviation est, dans les analyses I et II, de + 0°,218, et, dans III et IV, de — 0°,155. Pour une rotation totale de 18°, cela constitue respectivement + 0°,06 et — 0°,04.

La rotation spécifique a été calculée d'après la formule :

$$[\alpha]_D^t = \frac{100\,\alpha}{l \times p \times d},$$

ou :

α = angle observé, en degrés.
l = longueur du tube, en décimètres.
p = pourcentage de sucre pesé dans le vide.
d = densité de la solution à la température observée, l'eau à 4° centigrades étant prise pour unité.

Les valeurs calculées pour les deux séries d'analyses sont les suivantes :

	t.	α.	l.	p.	d.	$[\alpha]_D$.
A......	18.5	69.219	4.0057	23.686	1.09842	66.415
B......	41.5	68.458	4.0074	23.686	1.08987	66.174

En divisant la différence de rotation spécifique, 0.241, par la différence de température, 22.65, on obtient 0.0106 comme expression du changement moyen de rotation spécifique par degré centigrade.

Pour contrôler ce résultat, j'ai fait une expérience avec une autre préparation de sucre et une solution de concentration différente. Dans cette expérience, le poids du sucre employé a été de 16 gr. 3096, dans l'air, et celui de la solution = 106 gr. 2540, ce qui donnait, par la réduction au poids dans le vide, 15.344 pour 100 de sucre. Cette solution contenait, à 17°,5, 16 gr. 30 de sucre dans 100 centimètres cubes et était à peu près la solution type exigée par les saccharimètres Soleil-Dubosq et Laurent. La rotation a été déterminée d'abord à 19°, ensuite à 39°,9, et finalement à 20°,1. Les nombres ci-dessous représentent la moyenne de dix lectures :

	Température.	Demi-cercle droit.	Demi-cercle gauche.	Moyenne.
I................	19°.0	43°.30'9	48°.26'.1	43°.28'.5 ou 43°.475
II...............	39°.9	43°.5'.0	43°.0'.8	43°.2'.9 — 43°.048
III..............	20°.1	43°.31'.1	43°.27'.2	43°.29'.15 — 43°.486

La plus grande variation observée a été de 0°,062 ou de 0°,03 sur 18°.

La rotation spécifique a été calculée d'après les données suivantes :

	t.	α.	l.	p.	d.	$[\alpha]_D^t$
I......	19.0	43.475	4.0057	15.344	1.06139	66.642
II.....	39.9	43.048	4.0073	15.344	1.05430	66.405
III....	20.1	43.486	4.0058	15.344	1.06127	66.664

Les valeurs de $[\alpha]_D$ sont, dans les analyses I et III, un peu plus grandes que les 66°,53 demandés par la formule de Landolt pour cette concentration à 20°. Mais la différence ne dépasse pas celles observées par Tollens pour la même solution à différentes époques. Si elle n'est pas déterminée par une différence dans la composition du sucre, elle peut être due à une plus grande teneur en lumière blanche de la flamme de sodium; elle n'est certainement pas due à des changements momentanés, tels que les différences d'intensité lumineuse sur les demi-disques, parce que toutes les lectures faites à partir de 0 et 180° varient de moins d'une minute. D'autre part, la concordance complète entre les résultats I et III montre que la valeur moins grande obtenue dans II n'est pas due à l'inversion ou à un autre changement de la solution.

En calculant l'influence de la température, j'ai combiné les résultats I et III, ce qui m'a donné 66°,653 à 19°,55. En divisant 0.248 par 20.35, j'ai obtenu 0.0122 comme changement de rotation spécifique par degré. La concordance entre ce nombre et celui trouvé plus haut (0.0106) est tellement grande que l'erreur ne serait pas sérieuse si l'on prenait la moyenne de ces deux résultats et si l'on exprimait la relation entre la rotation spécifique et la température par la formule suivante :

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} - 0.000114\,(t - 20).$$

Si l'on prend 66.5 comme valeur moyenne de $[\alpha]_D^{20}$, le coefficient de changement par degré centigrade est de 0.000171. Ce nombre est un peu inférieur à celui obtenu par Dubrunfaut (0.000232), mais il se rapporte à une différence moins grande de température, et il est possible que le taux de changement devienne plus grand à une température plus élevée.

REVUE INDUSTRIELLE ET BREVETS DIVERS

BREVETS EXPOSÉS A L'OFFICE DES BREVETS DE BERLIN PENDANT LE TROISIÈME TRIMESTRE 1889.

Brevet S n° 4413.

Inscrit le 4 septembre 1888. — Exposé le 1er juillet 1889.

Procédé pour préparer des combinaisons neutres, stables, à l'aide des corps gras et du chlorure de soufre.

Par. A. SOMMER, à Berkeley (Californie).

Objet du brevet :

Procédé pour préparer des combinaisons stables, neutres, au moyen de corps gras et de chlorure de soufre, consistant :

a) A faire agir le chlorure de soufre sur la graisse préalablement refroidie ou bien sur la graisse diluée de quantité égale ou supérieure d'un solvant, comme la paraffine, la vaseline, l'huile de paraffine, la benzine de pétrole, huile de coco, solvant qui n'est ni attaqué par le chlorure de soufre, ni volatilisé en quantité sensible par la température produite durant la réaction.

b) A saturer les acides produits au cours de la réaction, soit au moment de leur production, en ajoutant un agent convenable, la chaux éteinte par exemple, à la graisse ou au chlorure de soufre employé, soit à la fin de la réaction, en traitant le produit :

1° Par un courant d'air ou de gaz sec, contenant des substances alcalines comme l'ammoniaque, la triméthylamine ou des composés organiques non saturés comme le propylène, etc.

2° Par un solvant comme une lessive étendue d'un alcali carbonaté ou caustique, par l'essence de térébenthine ou par d'autres hydrocarbures analogues non saturés.

Description :

La description n'est que la paraphrase de l'exposé ci-dessus; elle ne le complète ou l'éclaire sur aucun point et nous nous dispensons de la reproduire.

Brevet B n° 9643.

Inscrit le 21 mai 1889. — Exposé le 1er juillet 1889.

Procédé pour la préparation électrolytique du zinc ou de l'étain, en employant une solution de zincate ou de stannate.

Par le docteur CH.-A. BURGHARDT, à Mannester.

Objets du brevet :

Procédé pour la préparation électrolytique du zinc ou de l'étain consistant à chauffer un mélange de charbon avec l'un ou l'autre des oxydes ou des carbonates, avec de la soude ou de la potasse fondante.

La masse résultant de ce traitement est épuisée à l'eau, la dissolution de zincate ou de stannate soumise à l'électrolyse, enfin les lessives épuisées sont traitées pour régénérer l'alcali caustique qu'on emploie à de nouvelles opérations.

Description :

Je prends de l'oxyde de zinc ou du minerai de zinc grillé que je réduis en poudre aussi ténue que possible; je transforme cet oxyde en un zincate alcalin que je dissous dans l'eau. L'électricité déplace de cette solution du zinc chimiquement pur.

Pour préparer une semblable liqueur, je fonds de la soude (ou de la potasse) solide et j'y ajoute peu à peu l'oxyde ou la poudre du minerai. Il convient de chauffer longtemps en remuant de temps à autre. Pour activer l'attaque de la poudre par l'alcali fondant, je mélange intimement le minerai avec un produit réducteur, par exemple avec 3 à 4 pour 100 de son poids de poussier de charbon ou d'une substance organique. Dans ces conditions, l'oxyde de zinc est réduit instantanément à l'état métallique au contact de la lessive alcaline chauffée, et le métal se dissout aisément sous forme de zincate alcalin. On comprend qu'il soit nécessaire d'employer le minerai ou l'oxyde de zinc, de même que l'agent réducteur dans le plus grand état de division.

Après refroidissement, je reprends le produit par la quantité nécessaire d'eau. La lessive de zincate, clarifiée s'il y a lieu, est soumise à l'électrolyse avec cathodes de zinc pur.

J'opère exactement de la même manière pour la préparation de l'étain pur; le minerai, finement pulvérisé et intimement mélangé avec 3-4 pour 100 de charbon, est fondu avec un excès de soude caustique. Si le minerai contient du soufre, de l'antimoine ou de l'arsenic, il faut le griller au préalable.

L'étain déposé par l'électrolyse d'une semblable solution est d'un beau blanc d'argent; sa pureté est absolue. On peut employer comme cathodes, soit des lames d'étain, soit des lames de fer ou de tout autre métal.

Brevet St n° 2206.

Inscrit le 24 janvier 1889. — Exposé le 4 juillet 1889.

Procédé pour utiliser les minerais de manganèse pauvres.

Par Fr. Staaden, à Leun (cercle de Wetzlar), et le docteur Chr. Keinzerling, à Biederkopf.

Objet du brevet :

Procédé pour utiliser des manganèses pauvres consistant à chlorurer ces minerais et à traiter le chlorure de manganèse ainsi obtenu par l'air et la vapeur d'eau à chaud, qui le transforment en oxyde mangano-manganique et acide chlorhydrique, soit à en déplacer l'oxyde de manganèse au moyen de la magnésie.

Description :

Le chlorure de manganèse peut être utilisé :

1° Soit en le chauffant dans une atmosphère de vapeur d'eau qui le scinde en acide chlorhydrique et oxyde manganeux ou oxyde mangano-manganique. Le gaz chlorhydrique formé peut être condensé et recueilli ou employé directement à chlorurer d'autres minerais;

2° Soit en traitant sa solution aqueuse par une quantité de magnésie telle que tout l'oxyde de manganèse se trouve déplacé; on filtre pour séparer la lessive de chlorure de magnésium que l'on concentre et que l'on transforme par les procédés connus en acide chlorhydrique, ou chlore et acide chlorhydrique, et magnésie. Cette dernière sert à nouveau.

L'oxyde mangano-manganique peut être employé soit pour la préparation du fer manganisé, soit pour celle des fontes de manganèse ou encore de toutes combinaisons ou alliages de ce métal.

Brevet C n° 2921.

Inscrit le 2 mai 1889. — Exposé le 4 juillet 1889.

Procédé de préparation de la chloralformamide (chloralamide).

CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN (ancienne maison E. SCHERING), à Berlin.

Objet du brevet:

1° Préparation de chloralformamide (chloralamide) par l'action du chloral sur l'acide formique;

2° Préparation de la chloralformamide en faisant agir un éther formique sur le chloral-ammoniaque à température modérée.

Description :

La chloralformamide s'obtient en faisant agir, à molécules égales, le chloral sur l'acide formique. Le mélange des deux corps s'échauffe et se concrète ensuite peu à peu en une masse cristalline dure, constituée par la chloralformamide ou chloralamide.

Cristallisée dans l'eau ou dans l'un de ses solvants énumérés ci-après, la chloralformamide se présente en cristaux incolores, inodores, fondant à 115-116°, solubles dans l'eau et mieux dans l'alcool, l'éther, l'éther acétique, la glycérine ou l'acétone.

Contrairement à ce qui arrive pour le chloral, cette nouvelle combinaison reste pendant fort longtemps en solution dans l'eau sans éprouver la moindre décomposition.

Brevet A n° 2182.

Inscrit le 9 mai 1889. — Exposé le 4 juillet 1889.

Procédé pour préparer un saccharate de fer soluble sans le concours d'un alcali.

Par J. ATHEUSTAEDT, à Brême.

Objet du brevet :

Préparation d'un saccharate de fer soluble consistant à déplacer l'hydrate ferrique sous une forme très hydratée en précipitant une solution d'un sel de fer au maximum, très diluée et refroidie vers 10° centigrades par une solution étendue d'alcali fixe ou volatil. On lave avec de l'eau dont la température ne doit pas dépasser 10-15° centigrades; on mélange aussitôt la bouillie avec du sucre et l'on fait bouillir jusqu'à complète dissolution de l'hydrate.

Description :

Une solution aqueuse étendue au mieux à 1 pour 100 environ d'un sel ferrique est précipitée par une solution également au centième d'alcali fixe ou d'ammoniaque. La température des liqueurs doit être aux environs de 10°, dans tous les cas inférieure à 15° centigrades. Le précipité est lavé, à l'abri de la lumière, et aussi rapidement que possible, avec de l'eau distillée à 10-15° centigrades. Lorsque la phénolphtaléine n'accuse plus la présence de l'alcali dans les eaux de lavage, on mélange la bouillie d'hydrate ferrique avec une quantité de sucre, en petits fragments ou en poudre, telle que la préparation sèche contienne dans les 3 pour 100 de fer calculé à l'état métallique. On porte le mélange sur un bon feu, ou bien on le chauffe rapidement au bouillon dans un double fond à vapeur sous pression, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que tout l'hydrate se soit dissous dans le sirop.

Pour obtenir le produit sec, on évapore à siccité à basse température, dans le vide si possible. Si l'on veut conserver en dissolution, on laisse refroidir la masse et on la dilue avec de l'eau froide. Ces solutions sont bien limpides et restent telles pour ainsi dire indéfiniment.

Brevet M n° 6352.

Inscrit le 15 mars 1889. — Exposé le 8 juillet 1889.

Procédé de préparation de l'hydrate d'oxyde de magnésium.

Par E.-K. Muspratt, à Liverpool, et le docteur G. Eschelmann, à Northwich.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer l'hydrate d'oxyde de magnésium consistant à faire agir l'eau, éventuellement à chaud, sur la magnésie en présence de chlorure de magnésium, de calcium, de strontium, de baryum ou d'un mélange quelconque de ces chlorures.

Description :

Dans un récipient convenable, muni d'un agitateur, nous traitons la magnésie par la dissolution du chlorure choisi (ou un mélange de différents chlorures alcalino-terreux). Il faut mesurer la quantité de liqueur de manière à obtenir un mélange parfaitement homogène; quant à sa concentration, elle peut varier de 5 à 10° Twaddle. On active beaucoup la réaction en chauffant à 80° centigrades au plus. Nous observons toutefois que ces conditions de température et de pression ne sont nullement limitatives, qu'elles peuvent être variées à l'infini sans qu'il en résulte d'autre inconvénient qu'un ralentissement plus ou moins accentué de la réaction.

Celle-ci achevée, on sépare l'hydrate magnésien d'avec la liqueur par décantation, filtrage, etc.; et on lave à l'eau.

La solution de chlorure, notamment celle du chlorure de magnésium peut servir à transformer de nouvelles quantités de magnésie en son hydrate.

Brevet A n° 2204.

Inscrit le 4 juin 1889. — Exposé le 8 juillet 1889.

Procédé pour la préparation de cryolithe artificielle.

Compagnie « Alliance » pour la fabrication de l'aluminium (Limited), à Londres.

Objet du brevet :

1° Préparation de fluorures doubles d'aluminium et de métaux alcalins par la fusion d'un mélange de sulfate d'aluminium avec des fluorures alcalins simples ou mélangés d'autres composés;

2° Utilisation des scories contenant des fluorures alcalins provenant de la réduction des fluorures d'aluminium et d'alcali par le sodium pour régénérer de la cryolithe au moyen du procédé indiqué au § 1.

Description :

On fond un fluorure alcalin avec du sulfate d'aluminium qu'il est avantageux de dessécher au préalable. Les quantités sont calculées d'après les poids moléculaires respectifs des sels mis en réaction, en tenant compte de leur degré de pureté.

La réaction est indiquée par le schéma suivant :



$$12\,NaFl + Al^2(SO^4)^3 = Al^2Fl^6.\,6\,(NaFl) + 3\,(Na^2SO^4).$$

On peut préparer de même le fluorure double d'aluminium et de potassium.

Si l'on veut employer pour cette réaction la scorie contenant beaucoup de fluorure de sodium qui se produit dans la réduction de la cryolithe pour la préparation de l'aluminium, il convient de fondre :

Scorie pulvérisée	100 parties.
Sulfate d'aluminium déshydraté	32 —

L'excès de cryolithe existant dans la scorie après la réduction par le sodium, se retrouve lors de la lixiviation avec la cryolithe artificielle formée par double décomposition.

Le produit de la réaction est lessivé à l'eau chaude; le sulfate de sodium formé se dissout et il reste un fluorure double aluminique offrant la composition de la cryolithe naturelle.

Pour ne pas soumettre inutilement à la fusion et à la lixiviation la cryolithe préexistant dans la scorie, on peut opérer de la manière suivante :

Reprendre la scorie finement broyée par l'eau bouillante, séparer la cryolithe insoluble, évaporer à siccité la liqueur qui contient principalement du fluorure de sodium avec le chlorure de sodium qui ne joue aucun rôle dans l'ensemble des opérations; enfin, fondre le résidu sec avec la quantité équivalente de sulfate d'aluminium déshydraté.

Brevet S n° 4565.

Inscrit le 31 décembre 1888. — Exposé le 11 juillet 1889.

Perfectionnement à la mise en émulsion du mercure.

Par A. Sommer, à Berkeley (Californie).

Objet du brevet :

Procédé pour préparer une émulsion de mercure en malaxant ce métal avec des corps gras traités par le chlorure de soufre.

Description :

Si l'on doit utiliser immédiatement le mercure éteint pour une préparation mercurielle étendue, on prend une huile assez fluide, comme l'huile de coton, on la traite par 14 pour 100 de son poids de chlorure de soufre et par un agent de neutralisation, comme il est expliqué dans la demande de brevet S n° 4413 (1). On éteint 9 parties de mercure environ, avec 1 partie d'huile sulfochlorée dans un mortier chauffé, et en remuant jusqu'à ce qu'il devienne impossible de distinguer dans la masse des globules de mercure avec une loupe grossissant 6 diamètres.

Si la préparation doit être conservée à l'état concentré, c'est-à-dire, comme ci-dessus, à raison de 9 de mercure pour 1 de corps gras, il convient de remplacer l'huile par un corps gras plus ou moins concret, comme le saindoux ou un mélange à parties égales de suif et d'huile de coton.

Brevet S n° 4562.

Inscrit le 31 décembre 1888. — Exposé le 18 juillet 1889.

Procédé pour préparer des combinaisons des corps gras solides avec le chlorure de soufre.

Par A. Sommer, à Berkeley (Californie).

Objet du brevet :

Procédé pour préparer des combinaisons du chlorure de soufre avec les corps gras solides, comme la stéarine, le suif, les beurres de vache, de cacao, l'huile de coco, la cire du Japon, la graisse végétale, la cire de carnauba, le blanc de baleine (!) consistant à fondre le corps gras, à y incorporer de l'hydrate de calcium en poudre fine et à traiter à chaud par le chlorure de soufre. On maintient la masse en fusion, en agitant, jusqu'à ce que la réaction soit achevée.

Description :

La dose d'hydrate de calcium à employer dépend de la quantité d'acide mise en

(1) Page 1370.

liberté durant la réaction, quantité variable d'une graisse à l'autre. Cette dose est pour le suif d'environ 1/6 du poids du chlorure de soufre; elle est de 1/5 pour le beurre de coco, etc. Ici, comme pour les huiles, j'emploie un solvant indifférent, tel que la vaseline, la paraffine, etc.; celui-ci peut être ajouté en quantités quelconques suivant la destination qu'on entend donner aux produits, etc.

Brevet S n° 4635.

Inscrit le 12 février 1889. — Exposé le 25 juillet 1889.

Préparation de liqueurs de cuivre pour l'électrolyse.

Par W. A. SEEGALL, à Berlin.

Objet du brevet :

Procédé pour obtenir une liqueur convenable pour l'électrolyse en lessivant les matériaux contenant du cuivre avec du chlorure ferrique : il se produit du chlorure cuivreux insoluble que l'on sépare d'avec les sels métalliques restés en dissolution et que l'on dissout à son tour au moyen d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure approprié.

Description :

Ce procédé consiste à soumettre les matériaux contenant du cuivre à deux traitements successifs au chlorure ferrique. Par le premier, on transforme le chlorure ferrique en chlorure ferreux, tandis que le cuivre passe à l'état de chlorure cuivreux insoluble; celui-ci reste en suspension dans la liqueur et peut être séparé par le filtre. La liqueur contient les autres éléments métalliques coexistant avec le cuivre dans la masse métallique traitée.

On traite maintenant une seconde fois le chlorure cuivreux rassemblé sur filtre par le chlorure ferrique en ajoutant un réducteur, par exemple du fer métallique, et un sel comme le chlorure de sodium ou celui de potassium ou encore de l'acide chlorhydrique qui provoquent la dissolution du chlorure cuivreux.

Brevet T n° 2508.

Inscrit le 9 juillet 1889. — Exposé le 29 juillet 1889.

Procédé pour rendre utilisables pour le haut fourneau des minerais comme l'hématite, le fer oxydé rouge,etc,. le fer oligiste ou les minerais de fer manganifères.

Par W. THEIN, à Troisdorf.

Objet du brevet :

Le procédé consiste à soumettre ces minerais préalablement desséchés au feu de réduction, sur la sole d'un four à flamme, soit seuls, soit associés avec un fondant convenable, de manière à obtenir une scorie de fer fondue que l'on concasse pour la traiter ensuite au haut fourneau.

Brevet S n° 4691.

Inscrit le 15 mars 1889. — Exposé le 1er août 1889.

Procédé pour obtenir le chlorure de magnésium anhydre et pour en préparer le chlore.

Par SOLVAY et Ce, à Bruxelles.

Objet du brevet :

1° Procédé pour préparer le chlorure de magnésium anhydre consistant à mélanger le chlorure de magnésium hydraté, soit cristallisé, soit à l'état de fusion aqueuse, avec

du chlorure de magnésium anhydre et à traiter ce mélange à chaud par un courant d'air;

2° Procédé pour préparer le chlore au moyen du chlorure de magnésium anhydre en traitant celui-ci à l'état de fusion ignée par des gaz contenant de l'oxygène comme l'air.

Description :

Le chlorure de magnésium est fondu dans un creuset ou dans une cornue (analogue à la poire de Bessemer). On peut chauffer extérieurement ou par le moyen d'un courant d'air chaud injecté dans la masse. Celui-ci ne doit pas pénétrer par la partie inférieure extrême de l'appareil, car il convient de laisser en dessous de l'orifice d'arrivée de l'air une zone de sel en fusion tranquille. La magnésie qui se sépare par suite de l'action de l'air sur le chlorure de magnésium fondu est assez dense et se dépose, si les conditions indiquées sont bien observées, au fond du récipient. On peut l'en extraire, soit en puisant sur ce fond par la partie supérieure de l'appareil, soit mieux en débouchant un orifice ménagé à la partie inférieure d'une paroi. Dans ces conditions, on extrait naturellement, avec la magnésie, une certaine quantité de chlorure de magnésium; mais ce sel est facile à séparer par lixiviation, à moins que l'on ne soumette cet oxychlorure à l'un des procédés connus de fabrication du chlore.

Le gaz qui s'échappe de l'appareil contient de 15 à 20 pour 100 de chlore, et il est bon d'observer que cette teneur reste constante durant tout le cours de l'opération, circonstance très favorable et que ne réalise aucun des procédés proposés jusqu'à ce jour. Elle est due à ce qu'en réalité les proportions de réactifs restent invariables, le procédé étant continu et l'appareil recevant des charges nouvelles de chlorure de magnésium au fur et à mesure qu'on le débarrasse de la magnésie déposée.

Toutefois, on peut aussi épuiser complètement l'action de l'air sur une charge de l'appareil, en continuant aussi longtemps que le degré de fluidité de la masse le permet, puis recommencer avec une charge fraîche.

Brevet J n° 1900.

Inscrit le 26 novembre 1888. — Exposé le 1er août 1889.

Préparation simultanée de potasse et de blanc fixe.

Par H. Jannasch, à Bernburg.

Objet du brevet :

Préparation simultanée de potasse et de blanc fixe en traitant le carbonate de baryum, spécialement le carbonate naturel (withérite) par une solution saturée et bouillante de sulfate de potassium.

Description :

On pulvérise finement de la withérite naturelle à l'aide de meules en granit ou des broyeurs employés à préparer les glaçures des porcelaines. Comme il est essentiel d'avoir le carbonate barytique en poudre impalpable, il est avantageux de le léviger.

La withérite ainsi préparée est mélangée à sec avec la quantité de sulfate de potassium nécessaire pour la réaction. Comme les matériaux sont rarement purs, on pourra employer en général :

Sulfate de potassium..	4 parties
Withérite..	3 —

Ce mélange bien intime est jeté peu à peu dans de l'eau en pleine ébullition. La réaction est complète et bien nette pour peu que l'on prenne soin de régler l'apport des sels de manière à entretenir la liqueur continuellement saturée, ou à peu près, de sulfate de potassium.

Le sulfate de baryum (blanc fixe) se dépose, tandis que la potasse formée reste en dissolution.

Dans le cours de l'opération, il est utile d'éprouver de temps à autre la liqueur, afin de vérifier si les proportions des sels sont convenables. D'après le résultat de ces essais on ajoute soit de la withérite, soit du sulfate de potassium, isolément.

Il va sans dire que les proportions des deux sels peuvent être variées sans que le sens de la réaction soit changé, sans que se trouve modifiée par conséquent la portée de notre invention qui consiste à produire la double décomposition entre les deux sels au sein d'une solution bouillante et concentrée, c'est-à-dire saturée de sulfate de potassium.

Brevet W n° 6127.

Inscrit le 20 mai 1889. — Exposé le 5 août 1889.

Perfectionnement dans la préparation de l'acide chlorhydrique et de la magnésie, au moyen du chlorure de magnésium.

Par Prosper de Wilde, à Bruxelles.

Objet du brevet :

Dans la préparation de l'acide chlorhydrique, l'utilisation répétée du sulfate de magnésium basique ou du mélange de chlorure de calcium et de magnésie, pour la décomposition de nouvelles quantités de chlorure de magnésium par la chaleur.

Description :

Au lieu de lessiver à l'eau le sulfate de magnésie basique ou le mélange de magnésie et de chlorure de calcium, je pulvérise ces résidus calcinés et je les amène dans une nouvelle solution de chlorure de magnésium, par exemple dans les eaux mères de l'industrie de Stassfurt.

On évapore la mixture jusqu'à ce qu'elle ait pris la consistance d'une pâte assez ferme que l'on calcine ensuite dans le four à sulfate. Le résidu de cette opération est plus riche que le premier en magnésie calcinée, néanmoins il peut être utilisé une seconde et même une troisième fois de la même manière.

En fin de compte on a un résidu très riche en magnésie qu'on lave à l'eau bouillante. La liqueur de chlorure de calcium ou de sulfate de magnésium retourne en fabrication.

Ce procédé permet d'obtenir plus des 90 pour 100 du chlore combiné sous forme d'acide chlorhydrique.

Brevet K n° 6930.

Inscrit le 20 avril 1889. — Exposé le 12 août 1889.

Perfectionnement dans l'électrolyse des composés en fusion ignée.

Par M. Kiliani, à Neuhausen.

Objet du brevet ;

Emploi d'électrodes mobiles, pour l'électrolyse des sels en fusion ignée, ces électrodes recevant soit un mouvement de va-et-vient, soit un mouvement circulaire ou excentrique, dans le but :

1° D'empêcher la formation d'une croûte solide à la surface du bain ;

2° De répandre et diviser également dans la masse fondue les nouveaux apports de sels avec lesquels on entretient constante la composition de l'électrolyse.

Description :

La description se borne à répéter les données ci-dessus et ajoute, qu'avec l'emploi des électrodes mobiles, il devient facile de maintenir égale la distance qui sépare les électrodes au fur et à mesure que cette distance tend à s'agrandir par suite de la corrosion des électrodes.

Brevet S n° 4676.

Inscrit le 8 mars 1889. — Exposé le 15 août 1889.

Perfectionnement dans l'attaque des minerais chromés.

Par X.-A. Seegall, à Berlin.

Objet du brevet :

Dans l'attaque industrielle des mines de chrome par des sulfates acides d'alcalis, réduction de la quantité de vapeurs sulfuriques qui se dégagent en ajoutant à la masse en fusion des corps qui ne fondent et ne sont pas attaqués à 600° centigrades, température de la réaction et qui maintiennent en suspension le minerai chromé.

Description :

Je mélange intimement les matériaux en poudre très fine, dans les proportions suivantes :

Fer chromé	100 parties
Bisulfate de sodium	200 —
Spath pesant	50 —

Ce mélange est chauffé pendant 2 à 2 heures et demie à 600° centigrades. La quantité de vapeurs sulfuriques qui se volatilise dans ces conditions est tellement minime que l'on peut laisser ces vapeurs se dégager librement.

La fusion achevée, on retire à la cuiller le contenu du four et on le lessive à l'eau. La liqueur contient du sulfate de chrome avec d'autres sulfates ou sels alcalins. On en précipite, par des réactifs convenables, l'hydrate d'oxyde de chrome, sous une forme volumineuse, se prêtant très bien à l'oxydation. On peut le débarrasser des oxydes terreux, alumine, oxyde de fer, ou l'employer tel pour la préparation des chromates.

Cet hydrate d'oxyde de fer constitue la matière première la plus appropriée pour les diverses préparations chromiques : pour les sels de chrome, on n'a pas de réduction à faire ; pour les chromates, l'oxydation est rapide et facile. Il est à remarquer que, dans ce dernier cas, les impuretés qui accompagnent l'oxyde de chrome, comme les oxydes de fer, de manganèse, favorisent l'oxydation, alors que, dans les fusions de chromates par la méthode ordinaire, ces métaux agissent comme réducteurs.

Brevet R n° 5305.

Inscrit le 27 avril 1889. — Exposé le 15 août 1889.

Procédé pour préparer le chloral-uréthane éthylé dit « somnal ».

Par S. Radlauer, à Berlin.

Objet du brevet :

Préparation d'un narcotique dit *somnal*, par l'union de quantités égales d'hydrate de chloral, d'uréthane et d'alcool éthylique à 96 pour 100 que l'on chauffe, sous pression réduite, à 100° environ. Le produit est recristallisé dans l'eau.

Description :

En faisant agir dans l'appareil à distiller dans le vide quantités égales d'uréthane, d'hydrate de chloral et d'alcool éthylique à 96 pour 100, on obtient en très peu de

temps une solution limpide, incolore, d'où il se sépare à froid des cristaux déliés du composé : $C^7H^{12}Cl^3Az$.

Il est donc différent du chloral-uréthane connu, puisqu'il contient $2.CH^2$ en plus. On peut le considérer comme l'éthyle chloraluréthane. Ce corps fond à 42°, distille dans le vide vers 145°. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau.

L'inventeur le dénomme *Somnal* et entend se réserver la propriété de ce nom. On l'emploie en solution alcoolique ou aqueuse.

Brevet G n° 5331.

Inscrit le 16 mars 1889. — Exposé le 19 août 1889.

Perfectionnement dans le traitement des eaux résiduelles de la fabrication du savon, pour en extraire la glycérine.

Par J.-C. Glaser, à Berlin.

Objet du brevet :

Procédé pour débarrasser les eaux alcalines d'où l'on a précipité le savon, de la portion de savon dissous qu'elles contiennent et qui rend pénible l'extraction de la glycérine, en neutralisant ces eaux et en les traitant simultanément par un oxyde (fer, manganèse, chrome, zinc, étain, cuivre) et par un sel métallique, sulfate ou chlorure, de fer, manganèse, chrome, zinc, étain, cuivre ou aluminium, afin de faire tomber les acides gras à l'état de savons métalliques basiques.

Description :

Les lessives alcalines sont traitées, dans un récipient approprié par un peu de chaux vive. Celle-ci provoque la formation d'un précipité insoluble qui se rassemble rapidement. On élimine ainsi une grande partie des acides gras dissous.

La proportion moyenne de chaux à employer est de 2-3 kilogrammes par 1000 litres de lessive. Mais souvent il en faut employer davantage pour arriver à une bonne épuration ; voilà comment on reconnaît que celle-ci est atteinte. On agite vivement dans une bouteille une portion de la lessive filtrée ; si l'écume tombe rapidement, l'addition de chaux est suffisante ; dans le cas contraire, si l'écume persiste pendant quelques minutes, il convient d'ajouter encore de la chaux ou des oxydes métalliques, jusqu'à ce qu'un nouvel essai montre la rapide disparition de la mousse.

La lessive décantée ou filtrée, est bouillie maintenant jusqu'à saturation, c'est-à-dire jusqu'à ce que le sel marin qu'elle contient commence à se déposer. On la neutralise par l'acide chlorhydrique ou tout autre acide convenable, il se sépare à ce moment des substances albuminoïdes.

Pour achever de précipiter les acides gras inférieurs, on ajoute un sulfate ou chlorure de fer, manganèse, chrome, etc., de manière à former des savons de métaux lourds. Pour connaître le moment où l'on a ajouté quantité suffisante du réactif, on filtre un peu de liqueur et l'on y ajoute quelques gouttes d'acide. Lorsque l'échantillon reste limpide, après quelques minutes, l'opération peut être continuée : on agite vivement le liquide et l'on y introduit des oxydes métalliques (fer, chrome, etc.).

Le sel métallique a fait tomber, sous forme de savon insoluble, les acides gras ou résiniques. L'addition d'oxyde métallique provoque la séparation de savons basiques, aux dépens des sels plus ou moins solubles, comme les capronates, caprylates, laurinates, etc., à base de fer, chrome, etc.

On obtient de bons résultats en employant simultanément le sel et l'oxyde métallique. Celui-ci doit naturellement être amené à un grand degré de finesse. L'oxyde peut d'ailleurs être remplacé en certain cas par le carbonate correspondant.

La liqueur séparée des précipités formés, est réduite par évaporation ; le sel qui se dépose retourne en fabrication ; on achève avantageusement l'évaporation dans le vide.

Brevet G nº 5474.

Inscrit le 12 juin 1889. — Exposé le 19 août 1889.

Procédé pour extraire les huiles et les graisses au moyen de l'acide sulfureux.

Par W. GRILLO et M. SCHROEDER, à Neumühl.

Objet du brevet :

Emploi de l'acide sulfureux liquide comme solvant pour l'extraction des corps gras ou des huiles; ou d'une manière plus générale, emploi dans le but indiqué, de l'acide sulfureux comprimé.

Description :

On se sert d'un cylindre en fer vertical, muni des ouvertures nécessaires pour l'introduction des matériaux à extraire, pour l'arrivée et la sortie de l'acide sulfureux. Un double fond percé de trous est disposé à la partie inférieure du cylindre et au-dessous de cette grille, passe un serpentin à vapeur comprimée ainsi que le tube d'amenée de l'acide sulfureux servant aussi à la vidange de l'huile. Comme autres accessoires, il faut une soupape de sûreté, un manomètre, un thermomètre, enfin un réfrigérant ascendant communiquant avec la partie supérieure du cylindre.

Le travail est fort simple : les matériaux à extraire étant chargés dans l'appareil et toutes les ouvertures closes, on envoie l'acide sulfureux liquide sous pression et on laisse échapper par la soupape qui surmonte le réfrigérant l'air mélangé de gaz sulfureux, contenu dans l'appareil. On chauffe maintenant, jusqu'à 30°-40°; la pression développée est d'environ 5 à 6 atmosphères. Lorsque l'on opère sur des matériaux grossiers, comme les os par exemple, il est bon d'interrompre de temps à autre, le chauffage et d'extraire une partie du gaz sulfureux que l'on condense à nouveau par la compression pour le renvoyer dans l'appareil. Par cette manœuvre, l'acide sulfureux condensé dans les pores des os, se gazéifie sous l'influence de la diminution de pression et provoque la sortie du corps gras disséminé dans la masse.

Finalement on distille l'acide sulfureux, soit dans l'extracteur même, soit dans un autre appareil disposé à cet effet. Pour enlever les dernières portions d'acide sulfureux, il faut mettre l'extracteur en communication avec une pompe à vide et chauffer doucement; enfin en injectant de l'air dans la graisse fondue, on lui enlève toute odeur sulfureuse.

Brevet K nº 7113.

Inscrit le 9 juillet 1889. — Exposé le 19 août 1889.

Formule pour une préparation lubrifiante.

Par M.-A. KRAUSE, à Hamburg, et J. LEWANCHOSKY, à Guesen.

Objet du brevet :

Préparation lubrifiante dite *caloricide*, obtenue en dissolvant dans l'eau du cyanure jaune ou rouge (40 grammes), ajoutant soufre (60 grammes), chlorure ferrique (4 grammes), évaporant à sec et incorporant la poudre avec 200 grammes d'huile de navette. Cette préparation préserve les organes de machines, les tient propres, les rafraîchit, etc., etc.

Description :

On dirait une ordonnance homœpathique. On prend :

Kaliferricyanatum ;
Aqua fontana dulcissima ;
Sulphur depuratum ;
Enfin : Ferrum sesquichloratum ;

on travaille le tout suivant l'art et le caloricide est prêt.

Brevet V n° 1380.

Inscrit le 1er juin 1889. — Exposé le 22 août 1889.

Procédé pour éliminer l'acide sulfurique entraîné avec le gaz chlorhydrique des fours à sulfate.

Par Th. Vorster, à Schalte.

Objet du brevet :

Procédé pour éliminer l'acide sulfurique des gaz qui sortent du four à sulfate, en faisant passer ceux-ci dans une tour en pierre en sens inverse d'une solution de chlorure de baryum.

Description :

Elle est contenue tout entière dans l'énoncé ci-dessus.

Brevet S n° 4910.

Inscrit le 27 juillet 1889. — Exposé le 26 août 1889.

Procédé pour extraire le carbonate de potassium du carbonate double de magnésium et de potassium.

Par la Société Salzbergwerk Neu-Stassfurt, à Loederburg, près Stassfurt.

Objets du brevet :

1° Procédé pour préparer le carbonate de potassium en traitant le carbonate double de potassium et de magnésium par l'eau sous pression, à une température de plus de 115° centigrades, de manière à détruire le bicarbonate de magnésie qui a pu se dissoudre et à séparer un carbonate de magnésie dense.

2° Procédé pour décomposer le carbonate double de magnésium et de potassium en solution aqueuse et sous pression avec extraction simultanée du gaz carbonique qui se développe dans l'opération n° 1.

Description :

1°) On chauffe le sel double dans le four à flamme jusqu'à ce que l'eau et la plus grande partie de l'excès de gaz carbonique soient éliminés. Par lixiviation au moyen d'eau froide ou chaude, on extrait du carbonate de potassium.

2° On traite le sel double, sans le calciner au préalable, par l'eau chaude ou bouillante qui le scinde en carbonate de magnésium insoluble et en carbonate de potassium.

3° On opère sous pression comme il est expliqué plus haut. Le sel chargé dans un autoclave avec de l'eau est chauffé à 140°, la soupape de sûreté est chargée à 5 atmosphères, pression un peu supérieure à la tension de la solution aqueuse à la température atteinte. Mais il se produit un excès de pression, environ 1 et demi atmosphère, du chef de l'acide carbonique ; la soupape se soulève et ce gaz s'échappe presque pur, mélangé de très peu de vapeur d'eau ; on le recueille pour l'employer à tout usage.

Brevet A n° 2242.

Inscrit le 1er août 1889. — Exposé le 26 août 1889.

Procédé pour la préparation de l'alun de sodium.

Par E. Augé, à Montpellier.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer l'alun de sodium consistant à abandonner à cristallisation une solution concentrée de sulfate d'alumine dans laquelle on fait dissoudre du sulfate de sodium sec, de manière que la liqueur marque 1.35 de densité à 50°-60° centigrades.

Description :

Dans un bac doublé de plomb et muni d'un serpentin à vapeur également en plomb, nous versons une dissolution de sulfate d'alumine aussi exempte de fer que possible, amenée par évaporation à la densité de 1.30 à 1.31, vers 50°-60° centigrades. Une semblable liqueur contient environ 675 grammes de sulfate d'aluminium au litre. On peut naturellement partir du sulfate sec pour obtenir la solution au degré de concentration voulu ; mais le premier procédé est plus économique.

Dans cette liqueur, maintenue à la température indiquée, on dissout maintenant une quantité correspondante de sulfate de sodium sec, aussi pur que possible (environ 100 kilogrammes pour 146 litres de solution). A cet effet on enferme le sulfate dans un récipient percé de nombreux trous que l'on immerge dans la solution. Lorsque tout le sulfate est dissous, la liqueur a une densité de 1.35 à 50°-60° centigrades. Il est très important d'atteindre ce degré de concentration ; mais aussi de ne pas le dépasser.

La liqueur passe ensuite aux cristallisoirs où elle dépose des cristaux d'alun de sodium qu'il faut laver rapidement et emballer aussitôt.

Les eaux mères ont la densité 1.28 à 1.33 suivant la température extérieure. On les emploie à une nouvelle préparation en les chargeant au point voulu avec une solution très concentrée de sulfate d'aluminium et opérant pour le reste comme ci-dessus.

SUR L'ORIGINE DU PÉTROLE

(Extrait du Discours prononcé à l'ouverture de la section G (sciences mécaniques) de l'Association britannique).

Par M. Anderson.

L'énorme consommation du pétrole et du gaz naturel soulève fréquemment la question relative à l'épuisement probable de cette source d'éclairage et de chauffage. Il est hors de doute que bien des industriels s'abstiennent d'adopter l'usage du pétrole sous ses différentes formes parce qu'ils ont la conviction que, si cet usage se généralise, la demande ne tardera pas à dépasser la production du pétrole, son prix montera indéfiniment, et qu'un jour on sera forcé de revenir aux anciennes méthodes d'éclairage et de chauffage. A ce point de vue, il est très intéressant de rechercher quelles sont les probabilités d'un débit continu de pétrole, soit par les terrains oléifères actuellement exploités, soit par des champs qui sont encore à découvrir. Dès le premier pas dans cette recherche, nous nous trouvons en face de l'importante question que voici :

« Quelle est l'origine du pétrole ? »

En 1877, M. Mendeléieff, le célèbre savant russe, tenta de résoudre cette question, et, comme sa théorie semble être très peu connue, je crois utile de l'exposer aussi brièvement que possible.

M. Mendeléieff commence par constater que la plupart des savants supposent, sans

aucune raison spéciale — sauf peut-être la composition chimique — que le naphte, comme la houille, est d'origine végétale. Il combat cette hypothèse et fait ressortir que le naphte doit s'être formé dans les profondeurs de la terre.

Il ne pouvait s'être produit ni à la surface de la terre, parce qu'il se serait évaporé, ni au fond des mers, parce qu'il aurait surnagé la couche d'eau et se serait également perdu par l'évaporation. M. Mendeléieff précise et dit que le naphte provient des profondeurs situées au-dessous des couches où on le trouve actuellement. Pour les raisons qui viennent d'être mentionnées, le pétrole ne peut y avoir été apporté d'une certaine distance, comme tant d'autres dépôts géologiques. D'autre part, dans les sables oléifères, on n'a jamais trouvé de matières organiques en quantités suffisamment grandes pour qu'elles eussent pu donner naissance à la masse énorme de pétrole et de gaz que fournissent aujourd'hui quelques-uns des districts oléifères.

Reste donc l'hypothèse que le pétrole s'est élevé de profondeurs beaucoup plus considérables, soit sous l'influence de la pression de ses gaz, soit supporté par l'eau avec laquelle il est si fréquemment associé.

En Europe, les couches oléifères appartiennent principalement à l'époque tertiaire ou à des époques plus anciennes. On peut concevoir que, dans ces couches ou dans celles qui les suivent immédiatement, il ait pu exister des dépôts carbonifères qui aient pu devenir la source du pétrole. Mais en Amérique et au Canada, les sables oléifères sont situés dans des terrains devoniens et siluriens qui, ou bien ne contiennent point de résidus organiques, ou bien en contiennent en quantités insignifiantes. Si les immenses masses d'hydrocarbures résultent des transformations chimiques qui ont eu lieu au sein des dépôts carbonifères, elles doivent avoir laissé des résidus carbonacés en quantités également très grandes. Ces résidus, on ne les a pas encore trouvés. En Pensylvanie, on obtient quelquefois du pétrole de roches devoniennes situées au-dessous d'une couche compacte d'argile qui supporte un gisement de houille. Si le pétrole avait été engendré par la houille, il ne se serait certainement pas frayé passage en bas ; encore moins eût-il pénétré une couche imperméable d'argile. La conclusion à laquelle arrive M. Mendeléieff, c'est qu'il est imposible d'attribuer la formation du naphte à des modifications chimiques produites par la pression et la chaleur dans des restes des êtres organisés.

La situation géographique des régions oléifères fournit quelques indications de nature à contribuer à la solution du problème qui nous occupe.

Les champs oléifères se trouvent toujours au voisinage de grandes chaînes de montagnes et sont toujours situés parallèlement aux crêtes principales comme en Russie, le long du Caucase et en Pensylvanie, le long des Alléghanys. Ces crêtes, primitivement formées par des couches horizontales soulevées par la pression interne, s'étaient fendues et disloquées et avaient formé des fissures qui allaient en s'élargissant de bas en haut. Des fentes semblables, mais s'élargissant de haut en bas, avaient dû se produire au pied des chaînes. Ces fentes forment des canaux et des cavités par lesquels le pétrole s'élève des profondeurs de la terre.

C'est aux points les plus bas de ces fentes que nous devons chercher le laboratoire où se forme le pétrole. Une fois formé, il doit inévitablement monter à la surface, soit sous la pression de ses propres gaz ou vapeurs, soit porté par l'eau à laquelle il est la plupart du temps associé. Dans quelques cas, le pétrole, pénétrant les couches superficielles, perd par l'évaporation ses constituants les plus volatils et donne naissance à des gisements de brai, de schistes bitumineux et d'asphalte. Dans d'autres cas, le pétrole imbibant les sables des couches profondes de la terre se trouve souvent sous une grande pression et contient des quantités considérables de gaz et de vapeurs.

Ce pétrole peut être largement distribué suivant la nature des formations géologiques et les perturbations qu'elles avaient subies. Mais la présence de l'huile minérale n'a aucune sorte de connexion avec l'âge géologique des couches oléifères. Elle est simplement le résultat des conditions physiques et de la structure des couches de la terre.

D'après l'hypothèse de Laplace, le système planétaire a été formé par de la matière incandescente détachée des régions équatoriales du soleil. Cette matière formait un

anneau semblable à celui qui entoure actuellement Saturne et était composée de toutes sortes de substances incandescentes qui donnèrent graduellement naissance à une grande sphère de vapeurs de diamètre plus grand que celui de la terre actuelle. Les différents gaz et vapeurs qui formaient d'abord une atmosphère autour d'un centre imaginaire se sont graduellement condensés en un globe liquide et exerçaient des pressions incomparablement supérieures à celle que nous ressentons à la base de notre atmosphère actuelle; suivant la loi de Dalton, les gaz diffusés les uns à travers les autres se comportent comme s'ils étaient isolés. Par conséquent, les gaz plus légers auraient dominé dans les régions externes du globe, tandis que les gaz plus lourds se seraient accumulés à sa portion centrale. En même temps, les gaz circulant du centre à la circonférence auraient dû se dilater, produire un certain travail, se refroidir en conséquence, et, à une époque donnée, passer à l'état liquide ou même solide, juste comme il advient actuellement de la vapeur d'eau répandue dans notre atmosphère. Ce qui est vrai pour les changements de conditions physiques est également vrai pour les changements chimiques, comme l'a démontré, dans sa brillante théorie de la dissociation, Henri-Sainte-Claire Deville. Le refroidissement des vapeurs qui avaient donné naissance à la terre avait nécessairement été accompagné de combinaisons chimiques qui s'étaient surtout produites à la surface externe du globe où avaient dû se former des oxydes de métaux lourds. Comme ces oxydes sont généralement moins volatils que les métaux eux-mêmes, ils s'étaient précipités sur le noyau liquide de la terre sous forme de pluie ou de neige métallique et étaient de nouveau transformés, au moins en partie, en vapeurs.

Les conséquences forcées de cette action sont celles-ci : 1° les régions internes du globe terrestre doivent être composées de substances dont les vapeurs ont des densités et des poids moléculaires élevés; 2° les éléments plus lourds se sont accumulés plus près du centre du globe, tandis que les éléments plus légers se trouvent plus près de sa surface.

Notre connaissance de la croûte terrestre ne s'étend qu'à une profondeur relativement insignifiante; mais, dans les couches explorées, nous trouvons que l'arrangement indiqué plus haut est celui qui domine.

L'hydrogène, le carbone, l'azote, l'oxygène, le sodium, le magnésium, l'aluminium, le silicium, le phosphore, le soufre, le chlore, le potassium, le calcium, substances dont les poids atomiques se rangent entre 1 et 40, se condensèrent, contractèrent toutes sortes de combinaisons et produisirent des substances dont la pesanteur spécifique est en moyenne de 2.5 et ne dépasse jamais 4, et qui se trouvent près de la surface immédiate du globe.

Mais la pesanteur spécifique de la terre, telle qu'elle a été déterminée par Maskelyne, Cavendish et autres, dépasse certainement 5, et, par conséquent, la portion interne de notre globe doit être composée de substances plus lourdes que celles qui existent à sa surface. Nous devons chercher ces substances parmi les éléments à poids atomiques élevés. Quels sont les éléments qui se trouvent dans les profondeurs de la terre? Deux considérations peuvent nous guider dans la solution de cette question.

Premièrement, les gaz étant diffusibles, une certaine proportion d'éléments à poids atomiques élevés doit se retrouver à la surface de la terre. Secondement, les éléments qui forment la masse de la terre doivent être contenus dans l'atmosphère du soleil, si toutefois c'est cette atmosphère qui donna naissance à la terre. De tous ces éléments, le fer, avec sa pesanteur spécifique dépassant 7 et son poids atomique 56, est celui qui répond le mieux à ces conditions; car il se trouve en abondance à la surface de la terre, et en même temps le spectroscope a révélé son existence dans l'atmosphère solaire où il se trouve, en partie, à l'état liquide, en partie, à l'état gazeux. Par conséquent, le fer doit exister en très grandes quantités dans la terre, dont la pesanteur spécifique moyenne peut très bien se rapprocher de 5, valeur trouvée par d'autres méthodes.

Il n'est pas facile de déterminer l'état auquel se trouve la masse de fer à l'intérieur de la terre. Le fer est capable de contracter un grand nombre de combinaisons, suivant

les proportions relatives des éléments en présence. C'est ainsi que, dans les hauts fourneaux, l'oxygène, le carbone, l'azote, le calcium et le silicium sont associés au fer et fournissent, sous l'action de la chaleur, outre différents gaz, un carbure de fer et de la scorie qui contient principalement du silicium, du calcium et de l'oxygène, c'est-à-dire des substances semblables à celles qui forment la majeure portion de la croûte terrestre. Mais ces mêmes éléments, en présence de l'oxygène en excès, ne fourniraient pas de carbure de fer.

Le résultat serait le même si les proportions de silicium et de calcium étaient trop petites en raison de la grande quantité d'oxygène que ces éléments fixent. De même, pendant le refroidissement de la terre, quand le fer, l'oxygène et le carbone se trouvaient en présence et que ce dernier était en excès relativement à la proportion d'oxygène, la majeure partie du carbone devait se dégager à l'état gazeux, tandis que le reste se combinait au fer. Or, il est certain qu'il y avait eu, à l'intérieur de la terre, manque d'oxygène en raison de la densité peu élevée de cet élément. Comme argument en faveur de cette manière de voir, on peut citer le fait que l'oxygène en partie libre, en partie combiné avec des éléments légers, abonde à la surface de la terre. Puis, il est à présumer qu'une portion du fer existant dans les profondeurs doit être couverte et protégée contre l'action de l'oxygène par un enduit de scorie, en sorte que, en tenant compte de toutes ces considérations, il est raisonnable de formuler la supposition qu'il existe, bien profondément dans la terre, de grandes masses de fer dont une partie au moins se trouve à l'état métallique ou combinée au carbone.

La composition de la matière météorique fournit une preuve à l'appui de cette hypothèse, car cette matière forme également une portion du système solaire et provient, comme la terre, de l'atmosphère externe du soleil. Les météorites sont très probablement des fragments de planètes et contiennent du fer souvent à l'état de carbures sous la même forme que la fonte ordinaire, c'est-à-dire que le carbone est en partie combiné au fer, en partie exclus par lui à l'état libre. Il a été démontré en outre que les basaltes qui sont des laves provenant des régions internes de la terre et projetées à sa surface pendant les éruptions volcaniques contiennent du fer. Les mêmes causes peuvent avoir déterminé la formation d'autres carbures métalliques.

Le processus de la formation du pétrole semble être le suivant.

Il est généralement admis que la croûte de la terre est très mince en comparaison de son diamètre, et que cette croûte renferme des substances ramollies ou liquides parmi lesquelles se trouvent les carbures de fer et d'autres métaux. Lorsque, par suite du refroidissement ou de quelque autre influence, une fissure se produit à travers laquelle surgit un chaîne de montagnes, la croûte terrestre se recourbe et des fissures se forment au pied des protubérances. D'une façon ou d'une autre, il y a solution de continuité des couches de roche, elles deviennent plus ou moins poreuses, de telle sorte que les eaux de surface trouvent le chemin des entrailles de la terre et atteignent quelquefois les dépôts de carbures métalliques incandescents qui peuvent exister isolément ou associés à d'autres substances. Il est facile de voir ce qui doit avoir lieu dans ces conditions. Le fer, ou tout autre métal qui se trouve en présence, forme un oxyde avec l'oxygène de l'eau; l'hydrogène de celle-ci est mis en liberté et se combine en partie au carbone des carbures métalliques pour former des hydrocarbures volatils, c'est-à-dire du pétrole. Arrivée au contact de la masse incandescente, l'eau se transforme en vapeur dont une portion remonte à travers les masses poreuses et les fissures en emportant les vapeurs des hydrocarbures nouvellement formés. Le mélange de vapeurs se condense partiellement ou entièrement dans son passage à travers les couches plus froides de la terre. La composition chimique des hydrocarbures dépend des conditions de température et de pression dans lesquelles ils se sont formés. Il est évident que ces conditions peuvent varier dans des limites très larges; c'est pourquoi les huiles minérales, le brai minéral, l'ozokérite et autres produits analogues diffèrent tellement quant aux proportions relatives d'hydrogène et de carbone qu'ils contiennent. Je ferai observer que du pétrole artificiel a souvent été préparé de cette façon.

Telle est la théorie que le philosophe distingué russe a conçue en s'inspirant non seulement de ses grandes connaissances, mais encore de l'expérience qu'il a acquise dans ses visites aux terrains oléifères de l'Amérique et de l'Europe, des opinions des gens intéressés à l'industrie du pétrole, et enfin de la littérature spéciale de cette question. Il est inutile de dire que la théorie de M. Mendeléieff a des partisans et des adversaires parmi les autorités scientifiques. Néanmoins, la remarquable permanence des puits jaillissants de pétrole, le dégagement quasi intarissable de gaz hydrocarbonés dans certaines régions font croire que les produits hydrocarbonés se forment au fur et à mesure de leur extraction, que l'épuisement des champs oléifères est très peu probable, et qu'il y a tout lieu de supposer que des terrains oléifères existent partout à la surface du globe terrestre, et notamment au voisinage des grandes perturbations géologiques. Des méthodes perfectionnées pour le forage des puits permettront de descendre à de plus grandes profondeurs, et il est à remarquer que, abstraction faite des frais que nécessite la construction d'un profond puits, le travail aux grandes profondeurs ne demande point de dépenses extraordinaires, attendu que le pétrole s'élève de lui-même à la surface. Les pressions prodigieuses qui ont été trouvées dans quelques puits me semblent prouver d'une façon concluante l'imperméabilité de la couche de dessous laquelle jaillit le pétrole et tendent à confirmer la supposition que le pétrole doit avoir été formé dans des régions bien au-dessous de celles qui contiennent encore des substances organiques.

Recherche de la margarine dans les beurres.

Par FERDINAND JEAN, Directeur du laboratoire de la Bourse de Commerce.

L'oléoréfractomètre E.-H. Amagat et F. Jean, qui permet de reconnaître très rapidement les falsifications des huiles, peut être utilisé pour déceler la présence de l'oléomargarine dans les beurres. Il suffit pour cela d'établir le zéro de la graduation de l'appareil avec une huile prise pour type et en opérant à une température de 45 degrés. Si l'on introduit alors dans la cuve intérieure de l'oléoréfractomètre, la matière grasse d'un beurre de vache pur, on observe une déviation à gauche du zéro de l'échelle de 35 degrés, tandis que l'oléomargarine préparée avec la graisse de rognons de veau et de bœuf, examinée dans les mêmes conditions à la température de 45 degrés, donne une déviation de — 19 degrés, soit une différence de 16 degrés avec le beurre pur.

Le beurre additionné de 50 pour 100 de margarine donne une déviation de — 28 degrés, de — 30 avec 25 pour 100, de — 32 avec 20 pour 100 de margarine, et une addition de 10 pour 100 de margarine est encore très facile à reconnaître.

La margarine de table de Mège-Mouriès donne à l'oléoréfractomètre une déviation de — 15 degrés, soit un écart de 20 degrés avec le beurre pur.

Le beurre pur additionné de 50 pour 100 de margarine Mège-Mouriès donne une déviation de — 23° 1/2; elle est de 28 degrés pour 25 pour 100 de margarine et de 30 degrés pour 20 pour 100.

Les essais ont été faits avec des beurres purs de provenances diverses, et la déviation observée a toujours été de — 35 degrés.

Toutes les huiles végétales donnant de fortes déviations à droite du zéro, les oléomargarines où entrent des huiles végétales, de l'huile de coton, par exemple, sont encore plus facilement reconnues dans leurs mélanges avec les beurres par une augmentation plus considérable de la déviation vers la droite de la graduation.

Le beurre destiné à être examiné à l'oléoréfractomètre doit être fondu à basse température, filtré sur une mousseline, puis traité par l'éther à 62 degrés dans un entonnoir à séparations. La matière grasse dissoute dans l'éther est lavée à l'eau tiède, puis filtrée. L'éther est ensuite chassé par évaporation, et la matière grasse, ainsi purifiée, est desséchée lentement à 110 degrés.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 11 *septembre* 1889.

La séance est ouverte à 5 heures 3/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Binder, Robert Bourcart, Eug. Dollfus, Ehrmann, Fehr, Frey, Galland, Jeanmaire, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Rettig, Schæffer, Oscar Scheurer, Camille Schœn, Stamm, Wyss, Nœlting; total : dix-huit membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et approuvé.

M. A. Scheurer présente, au nom de M. Prud'homme, un mémoire étendu sur les oxydes et sels de chrome. L'oxyde de chrome gélatineux vert précipité à la longue à froid ou rapidement à l'ébullition de sa solution alcaline est non pas anhydre, comme on le croyait autrefois, mais répond séché à 100° à la formule $Cr^2O^3 + 5\,H^2O$. L'oxyde pulvérulent vert clair qui se précipite immédiatement en ajoutant une solution bouillante de soude caustique à une solution également bouillante d'alun de chrome a la même composition, de même que les oxydes précipités par l'ammoniaque ou le carbonate de soude. Les sels violets et verts de l'oxyde de chrome ne correspondent pas à deux modifications différentes de cet oxyde, mais leur nature dépend simplement de la température à laquelle a eu lieu la dissolution de l'oxyde ; la température minima de la formation des sels verts ou de la transformation des sels violets en vert est 65° ; à 100° elle est très rapide.

Le chlorure chromeux n'était connu, jusqu'à présent, que sous une modification verte, qui se forme soit en chauffant la bleue, soit en réduisant du chlorure chromique vert à chaud par le zinc et l'acide chlorhydrique.

Le chlorate de chrome est un oxydant très énergique; il peut servir avantageusement à rendre des noirs d'aniline inverdissables.

L'oxyde de chrome a la propriété curieuse d'entraîner avec lui en sa solution alcaline d'autres oxydes métalliques, tels que l'oxyde ferrique et l'oxyde de cuivre. La solution alcaline d'oxyde de chrome et de cuivre est bleue ; chauffée près de l'ébullition, elle laisse déposer un précipité rouge d'oxydule de cuivre et renferme du chromate de soude.

Une solution de sulfite de chrome et d'ammoniaque obtenue en mélangeant 45 grammes $K^2Cr^2O^7$, 20 grammes Na^2CO^3, 100 centimètres cubes bisulfite d'ammoniaque à 36°, 100 centimètres cubes d'ammoniaque et 1 litre d'eau, se conserve bien et peut servir à mordancer des tissus en oxyde de chrome soit par un faible vaporisage, soit par un passage dans l'appareil Mather et Platt.

Le Comité remercie M. Prud'homme de son intéressant travail et en demande l'insertion au Bulletin.

M. Fehr montre des échantillons relatifs à son travail sur la formation de matières colorantes par l'action de la lumière sur le mélange de diazosulfonates et de phénols.

Le comité demande l'impression de la note de M. Fehr.

M. Bourcart présente une note sur le dosage volumétrique de l'alcool et de l'aldéhyde par l'acide chromique. M. Baumann envoie un travail sur les applications de la *nigrisine*, nouvelle matière colorante grise fournie par les fabriques de Saint-Denis (ancienne maison Poirrier). L'insertion au *Bulletin* de ces deux travaux est votée, et le comité demande en outre l'adjonction de M. Baumann.

M. Casanova envoie un traité concernant la teinture dans l'île de Java. Des remerciements lui sont adressés.

La séance est levée à 7 heures.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 23 septembre. — Congrès international de chronométrie. Note de M. Phillips. — « Dans un mémoire achevé lors de l'Exposition de 1878, j'avais mis en évidence l'influence que doit exercer sur la compensation des températures, dans les chronomètres, la nature des métaux employés pour le spiral et le balancier et émis le vœu que les constructeurs fissent dans ce but des essais sur les substances métalliques pouvant être adaptées à cet usage. Je citais, notamment, les spiraux en alliage de palladium, qui avaient figuré à cette Exposition et que l'on recommandait, de préférence à ceux d'acier, comme n'étant pas oxydables et ne prenant pas l'état magnétique. Depuis lors, l'expérience a justifié cette prévision et démontré la grande supériorité de ces spiraux au point de vue de la compensation, de sorte que leur usage s'est de plus en plus répandu.

« D'un autre côté, sans rien préjuger au sujet des propriétés élastiques de cet alliage, il est clair que ces propriétés doivent être prises en considération pour le choix des substances métalliques et, comme d'ailleurs le fait que j'avais énoncé est général, j'ai renouvelé au Congrès le vœu que j'avais émis lors de l'Exposition de 1878, que des expériences suivies aient lieu sur les diverses substances susceptibles d'être employées.

« A cette occasion, j'ai aussi informé le Congrès que, dans un travail terminé depuis un certain nombre d'années, mais que je n'ai pas encore publié, j'ai étudié l'influence exercée sur la compensation par les divers types de balanciers : balancier circulaire ordinaire ou balanciers à lames bimétalliques rectilignes, dont un type, de mon invention, à cinq lames bimétalliques rectilignes, figure à l'Exposition de cette année dans la vitrine de M. Callier. Par une méthode, approchée il est vrai, j'ai établi le sens et la valeur approximative de l'effet exercé sur la compensation par ces différents types. Je suis arrivé, entre autres, à ce résultat, qu'avec un spiral d'acier, les balanciers à lames bimétalliques rectilignes sont plus favorables à la compensation que le balancier circulaire et qu'ils le sont d'autant plus qu'ils ont un grand nombre de lames. J'ai cité, à l'appui de ce fait, un certain nombre de résultats d'expériences.

« En résumé, j'ai conclu qu'il était désirable que des expériences suffisamment prolongées soient faites pour déterminer l'influence exercée sur la compensation, tant par la nature des métaux ou alliages pouvant être employés pour les spiraux et les balanciers que par les divers types de balanciers. Mais ces essais sont onéreux pour des particuliers, et comme d'ailleurs, l'Etat a un grand intérêt à avoir de bons chronomètres pour la marine, j'ai finalement exprimé le vœu que l'Etat veuille bien prendre à sa charge les expériences à faire à ce sujet. C'est ce vœu que le Congrès a adopté. »

— Congrès international de mécanique appliquée. Note de M. Phillips.

« Le congrès de mécanique appliquée, qui vient de se tenir au Conservatoire des Arts et Métiers, a discuté des questions d'un grand intérêt et au sujet desquelles j'ai l'honneur de donner à l'Académie quelques renseignements.

« Parmi ces questions, l'une des plus importantes se rapporte aux laboratoires d'essais, principalement de ceux relatifs à la résistance des matériaux employés pour la construction des pièces de machines et autres, laboratoires qui, dans ces dernières années, ont pris une grande extension, en France et à l'étranger, et qui rendent journellement des services considérables.

« A ce sujet, le Congrès a émis le vœu que le gouvernement français prenne auprès des gouvernements étrangers l'initiative de la réunion d'une Commission internationale ayant pour mission de choisir les unités communes destinées à exprimer les différents résultats des essais de matériaux et d'introduire une certaine uniformité dans les méthodes d'essais.

« A ce même sujet, le Congrès a en outre émis le vœu qu'il y a lieu d'encourager, par tous les moyens possibles, la création et l'extension de laboratoires d'essais de matériaux et de machines, aussi bien dans les grandes écoles du gouvernement, dans les grandes administrations gouvernementales ou privées, que dans les établissements d'utilité publique, tels, par exemple, que le Conservatoire des Arts et Métiers.

« Le Congrès a pensé aussi faire une œuvre utile en s'efforçant d'introduire une précision, qui trop souvent fait défaut, dans le vocabulaire mécanique en usage dans l'industrie. A cet effet, il a formulé le vœu que le langage de la mécanique arrive à se préciser de la manière suivante :

« 1° Le mot *force* ne sera plus employé désormais que comme synonyme d'effort, sur la signification duquel tout le monde est d'accord. On proscrit spécialement l'expression *transmission de force* qui se rapporte en réalité à la transmission d'un travail et celle de *force d'une machine*, qui n'est que l'activité de la production du travail par le moteur ou, en d'autres termes, le quotient d'un travail par un temps.

« 2° Le mot *travail* désigne le produit d'une force par le chemin que décrit son point d'application sur sa propre direction.

« 3° Le mot *puissance* sera exclusivement employé pour désigner le quotient d'un travail par le temps employé à le produire.

« 4° En ce qui concerne l'expression numérique de ces diverses grandeurs, pour tous ceux qui acceptent le système métrique, les unités sont les suivantes :

« La *force* a pour unité le *kilogramme* défini par le Comité international des poids et mesures.

« Le *travail* a pour unité le kilogrammètre.

« La *puissance* a deux unités distinctes au gré de chacun, le cheval de 75 kilogrammètres par seconde et le *poncelet* de 100 kilogrammètres par seconde.

« 5° L'expression *énergie* subsiste dans le langage comme une généralisation fort utile comprenant, indépendamment de leur forme actuelle, les quantités équivalentes : travail, force vive, chaleur, etc.

« Il n'existe pas une unité spéciale pour l'énergie envisagée avec cette généralité : on l'évalue numériquement, suivant les circonstances, au moyen du kilogrammètre, de la calorie, etc.

« 6° On se rend bien compte, dans ce qui précède, que ce système présente des différences avec celui qui est adopté maintenant pour l'étude de l'électricité. Les trois grandeurs essentielles de toute homogénéité, au lieu d'être, comme pour les électriciens, la longueur, le temps et la masse, sont ici la longueur, le temps et la force. Il a semblé que, pour les mécaniciens, tout au moins, sans vouloir engager une discussion au point de vue de la philosophie des sciences, l'effort était une notion primordiale plus immédiate et plus claire que celle de la masse. »

M. Mascart, au sujet de cette communication de M. Phillips, rappelle que le Congrès international des électriciens a exprimé le vœu que les mécaniciens adoptent comme unité de puissance le *kilowatt*, qui vaut sensiblement 102 kilogrammètres par seconde à Paris. Si l'unité nouvelle de 100 kilogrammètres par seconde est acceptée dans la mécanique, sous le nom de *poncelet*, elle présentera avec le kilowatt une différence d'environ 2 pour 100.

M. Berthelot, sans entrer dans le fond de la discussion, fait observer que, s'il est utile et nécessaire de définir certaines unités abstraites par des mots caractéristiques, il y a peut être quelque inconvénient à les désigner par des noms propres, comme on le fait en électricité et en mécanique depuis quelques années. Cette manière de procéder est contraire à l'esprit qui avait dirigé les sciences modernes jusqu'à ces derniers temps : elle risque d'ôter à l'expression des phénomènes et des lois son caractère de généralité absolue, indépendante des personnes, des temps et des nationalités ; et de susciter des compétitions étrangères à la science, sinon même nuisibles à ses véritables intérêts.

Sur l'analyse de la lumière diffusée par le ciel. Note de M. CROVA.

— M. HERRERA adresse, de Grenade, un mémoire : « Sur un déplacement horizontal considérable du sol, dans un tremblement de terre. »

— M. J. GUÉROULT, M. VAISSIÈRE adressent diverses communications relatives à l'aérostation.

— S. M. DOM PEDRO D'ALCANTARA, adresse par l'entremise de M. Daubrée, le télégramme suivant, de Rio de Janeiro :

« Prie communiquer Académie chute foudre globulaire, Minas, 16 septembre. Premier fait connu par moi. »

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, un volume intitulé *Frédéric André*, ingénieur en chef de la voie publique à Paris, sa vie, ses œuvres ; avec une notice biographique, par M. Berthelot.

— Observations de la comète Davidson, faites à l'équatorial coudé ($0^m,35$), de l'observatoire de Lyon, par M. LE CADET.

— Observations de la comète Brooks et de son compagnon, faites à l'équatorial ($0^m,35$) de l'observatoire de Lyon, par M. LE CADET.

— Sur la détermination des intégrales de certaines équations aux dérivées partielles par leurs valeurs sur un contour. Note de M. E. PICARD, présentée par M. Darboux.

— Recherches physiologiques sur l'acide cyanhydrique. Note de M. GRÉHANT, présentée par M. Bouchard.

« 1° J'ai réussi chez le chien la belle expérience de Claude Bernard, qui consiste à « injecter successivement dans le sang de l'amygdaline et de l'émulsine et à provoquer « ainsi la production d'acide cyanhydrique et d'essence d'amandes amères, expérience « que l'on a faite jusqu'ici chez le lapin.

« 2° J'ai dilué beaucoup, par addition d'eau, l'acide cyanhydrique au quart que je me « suis procuré. J'ai injecté lentement, dans la veine jugulaire d'un chien pesant 8 kilo- « grammes, 4 grammes d'amygdaline dissoute dans 80 centimètres cubes d'eau « distillée, puis j'ai injecté dans le même vaisseau 80 centimètres cubes de lait d'amandes « provenant de 58 grammes de graines d'amandes fraîches décortiquées que l'on a fait « hacher et que l'on a traitées par l'eau tiède. Au bout de trois minutes, l'animal s'est « agité et a présenté une forte extension des pattes ; au bout de cinq minutes, le chien « était devenu insensible à la cornée, la respiration était complètement arrêtée ; les « battements du cœur continuèrent pendant quelques minutes ; on ouvrit le thorax et, « dix minutes après le début de l'empoisonnement, on trouva le cœur arrêté.

« En établissant tout d'abord la respiration artificielle chez un autre animal empoi- « sonné de la même manière, je n'ai pas obtenu la continuité des battements du « cœur.

« En ajoutant à 1 centimètre cube d'acide cyanhydrique au quart, 99 centimètres « cubes d'eau distillée, j'ai obtenu une solution à 1/400e ; j'ai injecté dans la veine « jugulaire d'un chien 1 cent. c. 3 de cette solution, il y eut de l'agitation et un com- « mencement d'extension des pattes ; mais l'animal continuait à respirer ; trois minutes « après la première injection, on introduisit dans le sang 0 cent. c. 9 de la solution ; « il y eut extension des pattes antérieures ; au bout d'une minute, on observa un long « arrêt de la respiration ; le cœur battait encore ; la respiration devint agonique et la « cornée était insensible ; au bout de cinq minutes et demie, arrêt complet des mouve- « ments respiratoires, les battements du cœur durèrent encore quatre minutes ; ainsi « 2 cent. c. de solution du poison à 1/400 injectés dans le sang ont suffi pour tuer « l'animal ; les mouvements respiratoires se sont arrêtés avant le cœur. »

— Sur l'infection phosphorescente des talitres et autres crustacés. Note de M. A. GIARD.

— Sur la métamorphose et la migration d'un nématode libre (*Rhabditis oxyuris cls.*), par M. R. MONIEZ.

— Sur la cause probable des partitions frontales des fougères. Note de DON B. RIMELIN, présentée par M. Duchartre.

— Roches éruptives récentes des Pyrénées occidentales. Note de MM. SEUNES et BEUNGEY, transmise par M. Hébert.

— M. J.-J. HESZ adresse, de Vienne, une note relative à la production de diamants artificiels. — Rien autre au *Compte rendu*.

Séance du 30 septembre. — Présentation du quatrième fascicule du *Bulletin du Comité international de la carte du Ciel.* Réunion du Comité à l'Observatoire de Paris. Note de M. E. MOUCHEZ.

— Complément à la théorie des déversoirs en mince paroi, qui s'étendent à toute largeur du lit d'un cours d'eau ; mise en compte des variations de la contraction qu'éprouve la nappe déversante, du côté de sa face inférieure, par M. J. BOUSSINESQ.

— Sur la dernière communication d'Halphen à l'Académie. Note de M. F. BRIOSCHI.

— Sur la dénomination de l'unité industrielle du travail. Note de M. H. RESAL.

« Si j'avais pu assister aux séances du Congrès international de *Mécanique appliquée*, j'aurais été l'un des premiers à proposer, pour cette unité, le chiffre de 100 kilogrammètres.

« Mais j'aurais aussi proposé de lui donner le nom de *quintalmètre*, formant un seul mot, de manière à dire : un travail de tant de quintalmètres.

« Je dois ajouter que, dans les échanges commerciaux d'une certaine importance, on ne procède généralement qu'en raison des 100 kilogrammes, c'est-à-dire du quintal métrique, expression adoptée d'ailleurs depuis près d'un demi-siècle dans les relevés statistiques officiels. Le mot de *quintalmètre* ne serait donc pas un mot bien nouveau et pourrait en conséquence, être accepté sans répulsion par les ingénieurs et les industriels.

« Quant à établir une distinction entre les mots *force* et *puissance* pour désigner un travail, je n'y attache aucune importance ; c'est en réalité une subtilité, due à Belanger, car, pour tout le monde, *puissance* est l'équivalent de *force*. Ces deux mots sont impropres, comme celui de *force vive*, qu'on a néanmoins conservé.

« Il est évident que l'on saurait ce que l'on veut dire, en parlant d'une machine de 100 quintalmètres par seconde. »

— M. MICHEL DUFOUR adresse, de Lyon, un mémoire relatif à la composition des alcools. Rien au *Compte rendu*.

— Sur l'application des hautes températures à l'observation du spectre de l'hydrogène. Note de MM. L. THOMAS et CH. TRÉPIED, présentée par M. Mascart.

— L'enchaînement des poids atomiques des corps simples. Note de M. DELAUNEY, présentée par M. Berthelot.

— Combinaison de l'oxyde de cuivre avec les matières amylacées, les sucres et les mannites. Nouveaux réactifs par l'analyse immédiate. Note de M. CH.-EH. GUIGNET, présentée par M. Berthelot.

— Sur le nombre et le calibre des fibres nerveuses du nerf oculomoteur commun, chez le chat nouveau né et chez le chat adulte. Note de M. H. SCHILLER.

— Note sur le travail précédent, par M. AUGUSTE FOREL.

— Sur la vitalité des trichines. Note de M. PAUL GIBIER, présentée par M. L. Pasteur.

— L'innervation de l'osphradium des mollusques. Note de M. PAUL PELSENEER.

— Sur la *Spongeliomorpha saportai*, espèce nouvelle parisienne. Note de M. STANISLAS MEUNIER.

Séance du 7 octobre. — Complément à la théorie des déversoirs en mince paroi qui s'étendent à toute la largeur d'un cours d'eau, par M. J. Boussinesq.

— Nouvelles observations sur les déplacements réciproques entre l'oxygène et les éléments halogènes, par M. Berthelot.

« J'ai indiqué comment les déplacements réciproques entre l'oxygène d'une part, et, d'autre part, les éléments halogènes, chlore, brome, iode, combinés soit aux métaux, soit aux métalloïdes, soit à l'hydrogène, sont prévus par la théorie thermochimique et vérifiés exactement par l'expérience; j'ai étendu récemment ces relations au fluor. Je me propose d'exposer aujourd'hui l'interprétation des diverses réactions du même ordre, plus délicates et accomplies dès la température ordinaire. Je commencerai par l'acide chlorhydrique. »

— Faits pour servir à l'histoire du raffinose, par M. Berthelot.

— Des effets d'un vent intermittent dans le vol à la voile. Note de M. Marey.

— Sur le transformisme en microbiologie pathogène. Des limites, des conditions et des conséquences de la variabilité du *bacillus anthracis*. Recherches sur la variabilité descendante ou rétrograde, par M. A. Chauveau.

— Sur les invariants de certaines équations différentielles et sur leurs applications. Mémoire de M. R. Liouville, présenté par M. Darboux.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance les « Annales de l'observatoire impérial de Rio-de-Janeiro » publiées par M. Cruls; tome IV, première partie, observations et mémoires astronomiques; seconde partie, observations météorologiques de 1883 à 1885.

— Détermination de la différence de longitude entre Paris et Madrid, opération internationale exécutée par MM. Esteban et Bassot. Note de M. Bassot, présentée par M. Faye.

— Sur les surfaces dont le ds^2 peut être ramené de plusieurs manières au type de Liouville. Note de M. G. Kanigs, présentée par M. Darboux.

— Synthèse de quelques composés séléniés oxygénés dans la série aromatique. Note de M. C. Chabrié, présentée par M. Friedel.

— Recherches sur le fucusol. Note de M. Maquenne, présentée par M. Dehérain.

« Stenhouse a décrit, sous le nom de *fucusol*, un corps de nature aldéhydique, qui prend naissance lorsqu'on distille des varechs avec l'acide sulfurique étendu, en opérant de la même manière que dans la préparation du furfurol commun. D'après l'auteur, ce produit est isomériqne avec le furfurol et possède la plupart des propriétés de ce dernier corps.

« Grâce à l'obligeance de M. Olivier, directeur du laboratoire de physiologie au Havre, j'ai pu me procurer une quantité de *fucus vesiculosus* assez grande pour répéter l'expérience de Stenhouse, et j'ai reconnu que, contrairement à l'opinion de cet auteur, le fucusol ne constitue pas un principe défini, mais bien un mélange que la distillation permet de séparer aisément.

« Les fucus ont été chauffés au bain d'huile, vers 160°, avec quatre fois et demie leur poids d'acide sulfurique à 20° Baumé, et le produit distillé, après neutralisation, a été soumis à une série de rectifications successives, jusqu'à ce que le fucusol se sépare de lui-même; 80 kilogrammes de fucus secs ont ainsi donné environ 800 grammes de produit, ce qui correspond à un rendement de 1 pour 100.

« Lorsqu'on rectifie à la colonne le fucusol brut, on voit d'abord se séparer un peu d'acétone et d'eau, puis le thermomètre monte avec rapidité et se maintient longtemps au voisinage de 165°; enfin la température s'élève de nouveau, sans arrêt, et la presque totalité du résidu passe entre 180° et 187°. L'appareil ne renferme plus alors qu'une petite quantité de résines brunes non volatiles.

« Purifiés par de nouveaux fractionnements, en présence d'une petite quantité

d'oxyde de cuivre qui détruit certains principes très oxydables que la distillation n'arrive pas à éliminer, ces deux produits passent entièrement, l'un à 162°-163°, l'autre à 185°-187°.

« Le premier est du furfurol pur, le second produit présente la composition du méthylfurfurol. — Suivent les analyses de ces produits et la description de leurs propriétés. L'auteur termine ainsi :

« En résumé, le produit connu sous le nom de *fucusol* est un mélange de furfurol et de méthylfurfurol, dans la proportion de dix parties environ du premier pour une partie du second.

« Le nom de *fucusol*, ne s'appliquant à aucun principe immédiat défini, devra donc être désormais abandonné.

« La structure moléculaire du méthylfurfurol reste encore à déterminer : j'espère pouvoir bientôt rendre compte à l'Académie de nouveaux résultats à ce sujet. »

— Sur la physiologie de la trachée. Note de M. Nicaise, présentée par M. Bouchard.

— Sur la pathologie des terminaisons nerveuses des muscles des animaux et de l'homme. Note de MM. Babes et Marinesco, présentée par M. Bouchard.

— Sur un nouveau Proteromonas. Note de M. J. Kunstler, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur la présence des composés pectiques dans les végétaux. Note de M. Louis Mangin (1).

« Les composés pectiques ont été signalés dans les tissus de quelques plantes par les analyses de nombreux chimistes, notamment par Payen, MM. Fremy, Schlœsing, etc. Cependant ces résultats n'ont pas modifié les idées émises en botanique sur la constitution des végétaux : les anatomistes continuent à considérer la cellulose comme la substance fondamentale de la membrane. Dans une précédente note (2), j'ai affirmé l'existence constante des composés pectiques dans les tissus végétaux, et indiqué le rôle important, sinon prépondérant, que ces substances jouent dans la constitution et le développement de la membrane. Je vais maintenant démontrer quelques-unes des propositions que j'ai énoncées depuis plus d'un an.

« Les composés pectiques forment, on le sait, deux séries différentes par leurs propriétés chimiques : une série neutre, comprenant la *pectine*, la *pectose*, etc., et une série acide, comprenant l'acide *pectique*, l'acide *métapectique*, etc. Chaque série présente un certain nombre de formes, différant par leur solubilité dans l'eau ou leur capacité de saturation pour les bases. C'est aux composés pectiques que se rattachent, par des transformations peu connues, les gommes et les mucilages. Je n'ai pas l'intention de faire en ce moment l'histoire d'un groupe aussi complexe ; je me bornerai à appeler l'attention sur deux formes des composés pectiques, l'une et l'autre associées à la cellulose qui forme la membrane : ce sont la *pectose*, entrevue par M. Fremy, mais non isolée, et l'*acide pectique*, depuis longtemps signalé par Payen dans les tissus végétaux.

« Les méthodes chimiques actuellement connues pour l'extraction et l'analyse des composés pectiques ne permettant pas de déceler au microscope la présence de ces corps, je me suis proposé de rechercher des réactifs colorants, capables de suppléer, dans ces conditions, les procédés chimiques. De nombreuses matières colorantes artificielles répondent à ce but : je citerai notamment la phénosafranine, le bleu de méthylène, le brun vésuvien (brun Bismarck), le violet de Paris, la rosolane, etc. Ces réactifs ne colorent pas la cellulose et se fixent sur l'acide pectique, à la condition toutefois que le liquide soit *neutre* ou à peine acidulé par l'acide acétique ; les matières azotées, la lignine, la cutine se colorent également. Mais, la combinaison des colorants avec l'acide pectique étant peu stable, l'alcool, la glycérine, les acides décolorent l'acide pectique,

(1) Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Sciences naturelles du Lycée Louis-le-Grand.

(2) *Comptes rendus*, juillet 1888.

tandis que les composés azotés, la lignine et la cutine, restent colorés. Cette circonstance permet de ne pas confondre les composés pectiques insolubles avec les matières azotées, la lignine et la cutine.

« D'ailleurs il existe un grand nombre de substances qui, même dans un liquide neutre, ne colorent pas les composés pectiques et teignent fortement les matières azotées; telles sont : le vert acide, le brun acide, la nigrosine, l'induline, les crocéines, les ponceaux, etc. En mélangeant l'une de ces dernières substances avec celles de la série précédente, on obtient des colorations doubles, du plus bel effet, et très démonstratives, car elles permettent de réfuter l'objection qui pourrait m'être faite de confondre les composés pectiques avec les matières azotées que MM. Wiesner, Krasser, etc. ont signalées dans la membrane.

« Une autre objection est relative au peu de sécurité que donnent les réactifs colorants, dont les anatomistes font usage comme moyen d'analyse qualitative. En effet, les coupes d'un tissu présentent un mélange complexe de substances, les unes connues, d'autres, encore nombreuses, inconnues; peut-on affirmer que ces dernières substances ne réagissent pas sur le réactif colorant, de la même manière que le corps que l'on prétend caractériser? Pour écarter cette objection, très fondée d'ailleurs, je me suis attaché à contrôler les résultats fournis par les réactifs colorants, au moyen de l'analyse qualitative. C'est ainsi que, toutes les fois que cela était possible, j'ai extrait des tissus, et par les différents procédés connus, l'acide pectique dont le réactif colorant m'avait annoncé la présence; j'ai toujours constaté l'absence de la coloration caractéristique quand les composés pectiques avaient disparu, cette coloration se manifestant d'ailleurs dans le produit extrait des tissus. Ce contrôle, réalisé avec un grand nombre de plantes et pour les organes les plus différents, permet d'employer les réactifs colorants dans les tissus ou les organes qui, par leur ténuité, ne souffrent que ce moyen d'investigation.

« J'ajouterai encore que le nombre et la variété des matières colorantes qui se fixent sur les composés pectiques insolubles augmentent encore la confiance que l'on doit accorder à ce procédé d'analyse.

« Je ne puis, dans cette note, décrire en détail toutes les épreuves destinées à démontrer la présence des composés pectiques dans les tissus : je me bornerai à l'expérience suivante. Des coupes minces, pratiquées dans les divers organes d'une plante quelconque, les champignons exceptés, sont immergées pendant vingt-quatre heures dans le réactif de Schweizer. Ce réactif gonfle la cellulose et la transforme en une masse gélatineuse, qui reste emprisonnée dans les cellules que le rasoir a laissées intactes, car la cellulose ne paraît pas se diffuser à travers les membranes; on lave les coupes à l'eau, puis dans l'acide acétique à 2 pour 100. Sous le microscope, les coupes, un peu déformées, présentent la même structure qu'à l'état frais, les membranes ont conservé leur épaisseur, sauf dans le cas assez rare où elles sont formées de cellulose pure (fibres libériennes épaissies, poils du coton, etc.). Si l'on ajoute sur la coupe les réactifs iodés (acide phosphorique iodé, bichlorure d'étain iodé), on constate que la trame cellulaire reste incolore ou se colore faiblement en jaune, tandis que le contenu granuleux des cellules et les espaces intercellulaires prennent une teinte bleue très foncée. Sous l'influence du réactif, la cellulose a donc disparu des membranes, elle a rempli les cavités cellulaires ou les méats d'un magma gélatineux. La substance incolore qui forme la trame cellulaire est formée de composés pectiques, à l'état d'acide pectique, car, si l'on place, sur une autre coupe traitée de la même manière quelques gouttes de safranine ou de bleu de méthylène, les membranes se colorent fortement et manifestent tous les détails de structure que l'on peut constater dans le tissu normal; par contre, le contenu des cellules reste incolore ou se colore faiblement, par suite de la présence d'une petite quantité de matières azotées. Pour s'assurer que les membranes des coupes ainsi traitées sont bien formées par l'acide pectique, il suffit d'ajouter quelques gouttes d'une solution d'oxalate d'ammoniaque : en quelques minutes, si la macération a duré assez longtemps, on peut voir, au microscope, les membranes se dissoudre peu à peu et

mettre en liberté les masses granuleuses de cellulose. Le liquide filtré fournirait d'ailleurs, par les procédés connus l'acide pectique qui a été dissous.

« J'ai pu constater ainsi la présence des composés pectiques dans la membrane où ils existent d'une manière constante, et, plus rarement, dans la cavité cellulaire (feuilles de l'if, du *calla æthiopica*, fleurs de jacinthe) et même dans le noyau (*allium porrum*, *glyceria aquatilis*).

« Je compléterai cet exposé, dans une prochaine communication, par l'examen des composés pectiques situés dans la membrane. »

— M. Chapel adresse une seconde note « sur les points radiants stationnaires des étoiles filantes ».

— M. Eug. Turpin adresse une note relative à l'unité industrielle du travail.

— A 4 heures, l'Académie se forme en comité secret.

Séance du 14 octobre. — Présentation du tome IV de la « Collection de mémoires relatifs à la physique » publiés par la Société française de physique. Note de M. C. Wolf. — « Le volume que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie est le quatrième de la collection des mémoires, épars dans des recueils que le physicien n'a pas toujours sous la main, ou écrits en langue étrangère, dont la Société de physique a entrepris la publication. Le tome I, publié par M. Pottier, contient les mémoires de Coulomb; les deux suivants dus aux soins de M. Joubert, renferment les mémoires d'Oerstedt, Ampère, Arago, Davy, Biot et Savart, Fresnel, Faraday, de la Rive et Weber, relatifs à l'électrodynamique. Le quatrième et le cinquième volume sont consacrés au pendule; la Société de physique a bien voulu me charger de leur publication.

« Le tome IV contient la mesure du pendule à Saint-Domingue par La Condamine, les expériences de Borda et Cassini, le travail inédit de Prony sur le pendule à axes réciproques, la relation des expériences du capitaine Kater, et les recherches de Bessel sur la longueur du pendule simple. Les matériaux du tome V sont prêts pour l'impression; ce sont les appendices au mémoire de Bessel, ses expériences sur la force avec laquelle la terre attire les corps de nature différente, et sa note sur la construction d'un pendule symétrique à axes réciproques, puis les deux mémoires de Sabine sur la réduction au vide des oscillations d'un pendule, les recherches de Baily sur le même sujet et enfin l'important mémoire de M. Stokes sur l'effet du frottement du milieu sur le mouvement des pendules.

« Les deux volumes consacrés au pendule ne pouvant contenir qu'un petit nombre de mémoires, j'ai ajouté dans la bibliographie à l'énoncé des titres, des citations souvent étendues des ouvrages qui n'avaient pu être publiés *in extenso*. Ces citations sont nombreuses, surtout dans la première partie, qui s'étend de Galilée aux premières années du XIXe siècle, parce qu'il m'a semblé que les mémoires de cette époque sont, en général, d'un accès moins facile, surtout pour les savants éloignés des grands centres scientifiques, que ceux qui ont paru depuis dans des recueils beaucoup plus répandus et universellement connus. L'ensemble de ces citations et des mémoires publiés *in extenso* forme ainsi une histoire vraiment documentaire du pendule, que j'ai essayé de résumer dans une introduction historique d'une quarantaine de pages.

« Les planches qui accompagnent le volume que je présente sont les reproductions, par les procédés phototypiques de MM. Quinsac et Baquié, des gravures qui accompagnent les mémoires originaux. C'est dire que l'aspect, les proportions et les détails de ces dessins sont reproduits avec une scrupuleuse fidélité.

« Les soins apportés à l'impression, souvent difficile et compliquée, et à la vérification de l'exactitude des textes, sont ceux auxquels nous ont habitués MM. Gauthier-Villars. Je puis donc espérer que ce nouveau volume sera accueilli avec satisfaction par le monde savant. »

L'exemple que donne la Société de physique est méritoire, et il eût été à désirer que

notre Société chimique le suivît; mais cette dernière qui a fait souvent des quêtes auprès des chimistes et surtout chez les gros industriels n'a jamais employé l'argent récolté auprès d'eux qu'en achats d'actions de chemins de fer et autres qu'elle a capitalisées. C'est plus prudent et plus pratique, mais moins scientifique.

— Déplacements réciproques entre les éléments halogènes et l'oxygène; acides bromhydrique iodhydrique; par M. Berthelot.

— Sur le transformisme en microbiologie pathogène. Des limites, des combinaisons et des conséquences de la variabilité du *bacillus anthracis*. Recherches sur la variabilité ascendante ou reconstituante; par M. A. Chauveau.

— Nouvelle relation entre les sucres et les composés furfuriques. Constitution du méthylfurfurol et de l'isodulcite. Note de M. Maquenne.

— M. J. Triana donne lecture d'une note sur le suc de *copaïfera officinalis*, et son emploi comme moyen prophylactique contre la diarrhée infantile.

A la suite de cette lecture, M. Triana fait hommage à l'Académie de son rapport sur les produits de la Colombie à l'Exposition universelle, rapport dans lequel il a déjà signalé ces propriétés du copahu.

— M. E. Grand soumet au jugement de l'Académie un mémoire concernant « les lois de l'écoulement de l'eau des fleuves et rivières, et des alluvions de leur lit ». (Commissaires : MM. Philipps, Resal, Boussinesq.)

— M. Thévenot adresse une note concernant un traitement à appliquer aux vignes, contre le phylloxera, le mildew, etc. (Renvoi à la commission du phylloxera.)

— M. Ch. Gay adresse une note relative au vol des oiseaux. (Renvoi à l'examen de M. Marey.)

— M. E. Turpin adresse une nouvelle note concernant la dénomination à appliquer à l'unité de force motrice. (Renvoi à l'examen de M. Resal.)

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, la IIe partie d'un mémoire de M. *Van der Mensbrugghe* « Sur les propriétés physiques de la couche superficielle libre d'un liquide et de la couche de contact d'un liquide et d'un solide ».

— Sur les éléments linéaires doublement harmoniques. Note de M. L. Raffy, présentée par M. Darboux.

— Sur l'aire de certaines zones ellipsoïdales. Note de M. G. Humbert, présentée par M. C. Jordan.

— Sur la fermentation de la raffinose en présence des diverses espèces de levure de bière. Lettre de M. D. Loiseau à M. le président. — A propos de la dernière communication de M. Berthelot sur ce sujet, l'auteur publie de nouveaux documents qui faisaient partie d'un paquet cacheté qu'il avait déposé le 5 mars 1888 à l'Académie et en promet de nouveaux qu'il n'est pas encore temps, dit-il, de faire connaître.

Notre numéro de ce jour, page 1229, contient également quelques observations de MM. Horace, T. Brown et G. Harris-Morris sur la raffinose.

— Observations sur la communication faite par M. Ch.-E. Guignet dans la séance du 30 septembre dernier; par MM. C. Vincent et Delachanal, présentée par M. Friedel.

— Sur l'analyse optique des huiles et du beurre. Note de MM. E.-H. Amagat et Ferdinand Jean.

« Nous avons reconnu, à la suite de nombreux essais, que la variation apportée à la valeur de l'indice de réfraction des diverses espèces d'huiles, par les corps généralement employés à leurs falsifications, peut servir de base à une méthode optique d'analyse et de contrôle, également applicable à la recherche de l'oléomargarine dans le beurre.

« L'instrument que nous avons employé est donc un réfractomètre spécialement dis

posé pour ce genre de recherches. Le corps à examiner est placé dans un petit cylindre métallique, muni de glaces formant un prisme de 107°; ce prisme est lui-même placé dans une petite cuve cylindrique, également métallique, portant deux fenêtres parallèles, fermées par des glaces normalement, auxquelles le collimateur et le viseur sont invariablement fixés. L'espace annulaire ainsi formé autour du prisme est rempli par une huile type. Les déviations sont lues sur une très petite échelle photographique transparente, à divisions arbitraires, placée devant l'oculaire et sur laquelle vient se projeter l'image fournie par le collimateur; cette image n'est point produite par une fente ou un réticule, mais par le bord vertical d'un volet partageant le champ en deux parties, l'une sombre et l'autre lumineuse. L'éclairage peut être produit par une surface lumineuse quelconque, par exemple la flamme d'une lampe. L'appareil est complété par un robinet de vidange du prisme et par une cuve-enveloppe servant de régulateur de température. Une vis de rappel sert à déplacer le volet du collimateur, de manière que l'instrument marque zéro quand on verse de l'huile type (ou en général un liquide quelconque) dans le prisme et dans l'espace annulaire.

« On a d'abord constaté que la déviation obtenue en introduisant, dans le prisme, de nombreux échantillons d'une même espèce d'huile ne varie que dans des limites assez étroites avec la provenance. Ainsi, en opérant avec dix échantillons de provenances diverses, on a obtenu des déviations comprises entre 1 et 2 divisions avec les huiles d'olive; entre 3,5 et 4 divisions avec les huiles d'arachide; entre 16,5 et 17 divisions pour les huiles de colza; la déviation a été de 20 divisions pour les huiles de coton, 40 pour les huiles de ricin, 53 pour les huiles de lin, etc.

« Les huiles de pied de mouton, de bœuf et de cheval et l'huile de spermaceti présentent un caractère bien tranché : l'huile de pied de bœuf étant prise pour type, elles dévient à gauche, tandis que toutes les huiles végétales dévient à droite.

« Les huiles de résines et les huiles minérales sont faciles à reconnaître, dans leurs mélanges avec les huiles végétales, par la diminution notable de déviation qu'elles produisent; il est facile, au moyen de l'oléoréfractomètre, de reconnaître ces diverses falsifications, dès qu'elles atteignent des proportions un peu notables : des tableaux spéciaux ont été disposés dans ce but.

« On peut aussi reconnaître facilement, avec le même instrument, la présence de l'oléomargarine dans le beurre; il est, en effet, disposé de manière qu'on puisse, dans ce cas, régler la cuve à une température de 45°, nécessaire pour maintenir en fusion la matière grasse du beurre qu'on introduit alors dans le prisme. Pour obtenir cette matière, le beurre est fondu à basse température, filtré sur mousseline et traité par l'éther; ainsi dissoute, elle est lavée à l'eau tiède, filtrée, séparée de l'éther par évaporation, et desséchée à 110°.

« La matière obtenue ainsi avec des beurres naturels de diverses provenances fournit une déviation constante (en prenant toujours la même huile type, celle de pied de bœuf) de 35 divisions à gauche du zéro; tandis que, par exemple, avec la margarine préparée avec la graisse de rognons de bœuf et de veau, on obtient seulement 19 divisions. Avec la margarine de table de Mège-Mouriès, la déviation est réduite à 15 divisions; on obtient 23 divisions pour une addition de 50 pour 100 du même corps, 28 divisions pour une addition de 25 pour 100, et 32 divisions pour une addition de 10 pour 100. On peut reconnaître encore assez facilement une addition de moins de 10 pour 100.

« Toutes les huiles végétales donnant de fortes déviations à droite, c'est-à-dire en sens contraire des déviations produites par le beurre pur, les falsifications opérées avec ces substances sont encore plus faciles à reconnaître. »

— Sur l'atmosphère confinée dans le sol. Note de M. Th. Schlœsing fils.

« Bien des phénomènes intéressant la végétation sont en relation étroite avec la composition de l'atmosphère confinée dans le sol. On peut citer parmi eux la combustion lente de la matière organique, la formation des bicarbonates, la nitrification, la réduc-

tion des nitrates, la respiration des racines. L'étude de l'atmosphère confinée dans le sol ne peut manquer de profiter à celle de ces importants phénomènes.

« MM. Boussingault et Léwy en ont fait, il y a déjà plus de trente ans, l'objet d'un travail considérable (*Annales de chimie et de physique*, tome XXXVII, 1853). Ils ont montré que le sol renferme un mélange gazeux ne différant guère, le plus généralement, de l'air ordinaire que par la substitution à de l'oxygène d'une petite quantité d'acide carbonique, voisine de 1 pour 100 ; d'où il résulte que l'oxygène gazeux est très largement répandu dans le sol. Ce fait capital a-t-il été perdu de vue ou l'a-t-on trouvé insuffisamment établi ? Ce qui est certain, c'est que, malgré la grande autorité des savants qui l'ont mis en lumière, il n'en a pas toujours été tenu compte, et que l'on a parfois envisagé non pas tant le sol proprement dit, mais le sous-sol pris seulement à quelque $0^{m},20$ ou $0^{m},30$ plus bas, comme un milieu réducteur.

« Il m'a paru intéressant d'entreprendre de nouvelles expériences sur la question, en évitant les légères critiques qu'on peut adresser à celles dont il vient d'être parlé. »

— Du lambeau musculo-cutané en forme de pont appliqué à la restauration des paupières. Note de M. Léon Tripier, présentée par M. Bouchard.

« Notre première opération date du 6 avril 1888. Cancroïde de la paupière inférieure. Excision de toute cette paupière. Sur la paupière supérieure attirée par en bas, on taille un lambeau musculo-cutané en forme de pont, ayant 12 millimètres de hauteur à sa partie moyenne et 8 millimètres environ de chaque côté.

« Une fois disséqué, il est amené par en bas sur la perte de substance, où on le fixe à l'aide de points de suture métallique. Rapprochement et suture de la perte de substance de la paupière supérieure. Suture du bord supérieur du lambeau avec le bord libre de la paupière supérieure. Réunion par première intention. Au bout de vingt jours, le malade ouvre et ferme l'œil comme du côté opposé. Avec des courants induits faibles, la nouvelle paupière s'élève manifestement ; si l'on augmente l'intensité, il se produit une sorte de corrugation, surtout en dehors, près de la commissure externe. »

— Sur l'exploration et la formation des *avens* des causses. Note de MM. T. A. Martin et G. Gaupillat, présentée par M. Daubrée.

— M. Delauney adresse une note sur la périodicité des taches solaires.

— La séance est levée à 4 heures trois quarts.

CORRESPONDANCE

Dans le numéro du *Moniteur scientifique* d'octobre 1889, page 1216, nous avons publié le compte rendu de la visite de l'Association des élèves de M. Frémy à l'Exposition universelle, sur les produits chimiques ; à ce sujet, nous recevons la lettre suivante de M. H. Gall, que nous nous empressons de publier. Dr Q.

« Monsieur le Dr Quesneville,

« Je viens réclamer de votre obligeance une petite rectification à l'excellent compte rendu de la visite faite par les élèves de M. Frémy à l'Exposition universelle.

« Le chlorate de potasse, qui est exposé dans la vitrine de la *Compagnie générale de produits antiseptiques*, est préparé par un procédé qui ne saurait porter aucun autre nom que le nôtre. Nous sommes les premiers, M. de Montlaur et moi, qui ayons réalisé la préparation du chlorate de potasse par l'électrolyse ; les résultats obtenus ont permis l'application du procédé sur une plus grande échelle à l'usine de Vallorbes (Suisse), qui va fonctionner en février prochain.

« Notre procédé n'a donc rien de commun avec le procédé Hermite ni avec la Maison Cerkel.

« Recevez, Monsieur, l'assurance de ma considération distinguée. H. Gall. »

CHOIX DE BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES ET SUR CEUX QUI S'Y RAPPORTENT

Année 1889. — Juillet.

PRODUITS CHIMIQUES.

— 197819. — 29 avril 1889, Richomme, faubourg Saint-Denis, 135, Paris. — Produit antiseptique et désinfectant dit : *l'orientale*.

— 197827. — 29 avril 1889, Campbell et Boyd, représentés par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Perfectionnements à l'obtention du chlore au moyen d'acide chlorhydrique ou de chlorures. (*Brevet anglais devant expirer le* 13 *juillet* 1902.)

— 197831. — 29 avril 1889, Laur, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'aluminate et du carbonate de sodium par le sulfate de soude, le carbonate de soude ou la soude caustique, le peroxyde de fer et le charbon avec régénération du soufre dans le résidu et utilisation du chrome.

— 197837. — 29 avril 1889, Bémelmans, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé et appareil pour l'obtention simultanée des sulfures alcalins et du chlorure de soufre.

— 197853. — 30 avril 1889, Société Solvay et Cie, représentée par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Appareil pour le traitement méthodique et continu des matières pulvérulentes par les gaz.

— 197980. — 4 mai 1889, Dubois, représenté par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé d'utilisation des cyanures contenus dans les vieilles matières épurantes du gaz d'éclairage.

— 197994. — 4 mai 1889, Bréhier, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnement dans les appareils à cuire, distiller ou concentrer dans le vide ou à l'air libre.

— 198013. — 7 mai 1889, Davis, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnement aux procédés de purification de l'eau.

— 198030. — 7 mai 1889, de Wilde, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé pour préparer l'acide chlorhydrique par la calcination d'un mélange de chlorure de magnésium et d'argile.

— 198047. — 11 mai 1889, Martin, élisant domicile chez le sieur Marcot, rue du faubourg Saint-Jean, 23, Nancy. — Perfectionnements dans la production industrielle des oxydes alcalins.

— 198065. — 8 mai 1889, Alsberge, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé nouveau de fabrication du chlore.

— 198074. — 8 mai 1889, Société Léopold Cassella et Cie, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Préparation de nouvelles bases aromatiques.

— 198147. — 11 mai 1889, Arche et Essenmann, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de fabrication de l'acide picrique.

— 198149. — 11 mai 1889, Cannon et Newton, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'acide acétique.

— 198154. — 11 mai 1889, Kessler, à Clermont-Ferrand. — Fabrication et emploi du fluosilicate de strontiane.

— 198173. — 13 mai 1889, Société Badische, Anilin et Soda fabrik, représentée par les sieurs Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé de préparation des dérivés alkylés du *métamidophénol.*

MATIÈRES COLORANTES.

— 197898. — 1er mai 1889, Société Ewer et Pick, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé de préparation de matières colorantes azoïques dérivées de l'acide déhydromonothioparatoluidine sulfonique et de son homologue l'acide déhydromonothiométaxylidine sulfonique.

— 197935. — 4 mai 1889, Société Gilliard, P. Monnet et Cartier, quai de Retz, 8, à Lyon. — Matières colorantes bleues et violettes dérivées de la benzidine et de la tolidine.

— Société Frédéric Bayer et Ce, représentée par la Société Dittmar et Ce, rue Labruyère, 44, Paris.— Procédé de préparation de matières colorantes azotées teignant directement, de diamidodiphénylène oxyde.

— 197963. — 3 mai 1889, Société Léopold Cassella et Ce, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques bleu noir.

— 198028. — 7 mai 1889, Société Dahl et Ce, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de préparation de couleurs azoïques par la diamidodibenzylbenzidine et la diamidodibenzyltolidine.

— 198029. — 7 mai, le même. — Procédé de préparation de l'acide paranitrobenzyle sulfonique ainsi que de matières colorantes azoïques de l'acide amidobenzylsulfonique dérivé de cet acide nitrosé.

— 198053. — 8 mai 1889, Kempton, représenté par Dieuaide, rue de la Banque, 18, Paris. — Bleu de buanderie.

— 198075. — 8 mai 1889, Société Léopold Cassella et Ce, représentée par Armengaud jeune. — Fabrication de nouvelles couleurs azoïques.

CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMERIE.

— 197916. — 2 mai 1889, de Villepoix, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédés et appareils de séparation de substances de densités différentes et applicables aux filtres.

ESSENCES, RÉSINES, CIRES, CAOUTCHOUC.

— 198124. — 10 mai 1889, Smith, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Perfectionnements apportés au traitement des gommes de copal, de résines et autres gommes servant à la fabrication des vernis et d'autres solutions servant à enduire des surfaces et à d'autres usages. (*Brevet anglais.*)

— 198161. — 13 mai 1889, Col, élisant domicile chez le sieur Droux, rue Laffitte, 5, Paris. — Nouvel appareil à distiller les produits résineux bruts par la vapeur et sans préparation préalable à la distillation.

(A *suivre.*)

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Ce, 2, rue Christine.

LE DOCTEUR GUSTAVE-AUGUSTIN QUESNEVILLE

Le douloureux événement que faisait déjà pressentir l'avertissement placé en tête de notre dernier numéro, s'est accompli encore plus vite qu'on ne s'y attendait. Le Dr Quesneville, fondateur de ce Recueil, qu'il a dirigé pendant cinquante ans, est mort le 14 novembre, à six heures de l'après-midi, après une courte maladie.

Il lui a été donné d'arriver au terme de la quatre-vingtième année, malgré une santé précaire et des atteintes qui, plus d'une fois, avaient fait concevoir des craintes sérieuses à ses amis, et il est mort sur la brèche, en préparant l'impression de sa dernière livraison, où il comptait dire adieu à ses abonnés. Ces abonnés, dont beaucoup étaient pour lui de vieux amis, nous sauront gré de leur donner aujourd'hui quelques détails sur la vie de l'homme, resté si longtemps en communion d'idées avec eux.

Gustave-Augustin Quesneville était né à Paris, le 1er janvier 1810. Son père, Jean-Baptiste-Jacques Quesneville, avait succédé à Vauquelin dans la fabrique de produits chimiques, fondée par le célèbre savant. Le Dr Quesneville aimait à raconter que, lors du licenciement des écoles, sous la Restauration, son père avait offert l'hospitalité aux professeurs, dans une maison qu'il possédait rue Jacob, et qui contenait un amphithéâtre. C'est chez lui aussi que J. Liebig était venu, en 1823, exécuter son premier grand travail, ses recherches sur les fulminates; et c'est de là que datèrent ses relations cordiales avec celui dont nous déplorons la perte.

Formé par Vauquelin, dont il eut plus tard le droit de se nommer le successeur, le jeune Quesneville avait, de bonne heure, de solides connaissances en chimie, qui le firent désigner comme professeur des cours institués aux Tuileries, à la veille de la Révolution de 1830 ; la disparition de ses auditeurs l'empêcha d'entrer en fonctions. Il avait été aussi, pendant quelque temps, préparateur de M. Chevreul. Reçu docteur en médecine en 1834, il pratiqua cet art pendant deux ans ; puis il revint à la chimie, se fit recevoir pharmacien, et ne s'occupa plus désormais que de l'application des sciences à l'industrie. On le voit alors se livrer à la fabrication en grand des produits chimiques. Citons, parmi ses découvertes, celles des extraits inodores de barèges, de l'iodure d'amidon soluble, de la préparation d'hydrate de bismuth, connue sous le nom de crème de bismuth Quesneville. Il fut le premier à indiquer l'emploi thérapeutique de l'iodure d'éthyle et d'un certain nombre de préparations ferrugineuses, et l'un des premiers à utiliser pour la

médecine les propriétés antiseptiques de l'acide phénique. Au reste, les services qu'il a rendus à cet égard ressortiront mieux d'une analyse sommaire des travaux publiés par lui à l'époque où il débutait dans la carrière scientifique.

C'est en 1826, à l'âge de seize ans, qu'il publia sa première découverte. Il s'agissait d'une méthode de séparation du fer et du manganèse (1).

A cette époque on ne connaissait, en effet, que trois procédés de séparation de ces métaux et l'on s'accordait à les reconnaître défectueux.

L'un de ces procédés consistait à chauffer le mélange des deux corps transformés en sulfates. Sous l'influence de la chaleur le sulfate de fer seul se décompose, tandis que le sulfate de manganèse reste inaltéré. Mais comme on ne peut décomposer entièrement le sulfate de fer qu'à une température très élevée, et comme dans ces conditions il y a toujours du sulfate de manganèse décomposé, ce procédé donne des résultats erronés.

La seconde méthode, due à Gehlen, consiste à précipiter le fer à l'état de succinate basique, tandis que le succinate de manganèse reste en solution. Or, les dosages, même à l'eau bouillante, entraînent toujours une certaine quantité de sel ferrique.

La troisième méthode, celle d'Herschel, était basée sur ce fait que le carbonate d'ammoniaque précipite immédiatement le fer, tandis que le manganèse n'est séparé qu'au bout de quelques heures. Dans ce procédé, le fer entraîne toujours un peu de manganèse.

Cherchant à remédier à ces défectuosités et à donner un procédé d'une exactitude aussi parfaite que possible, M. Quesneville proposa de doser le fer à l'état d'arséniate.

Il transformait les oxydes de fer et de manganèse en chlorures par l'action de l'acide chlorhydrique, puis il chassait par l'ébullition l'excès d'acide. La liqueur obtenue était étendue d'eau et traitée par un courant de chlore pour peroxyder le fer, puis il la précipitait par l'arséniate de potasse. Le fer se séparait complètement à l'état d'arséniate. Au bout de quelques heures on filtrait et le précipité lavé à l'eau bouillante et séché était calciné pour obtenir l'oxyde de fer. Le liquide qui retenait l'arséniate de manganèse était évaporé à siccité, puis repris par l'eau ; s'il restait par hasard quelques traces d'arséniate de fer, elles se séparaient. On filtrait, on traitait la liqueur filtrée par la potasse caustique, l'oxyde de manganèse bien lavé était entièrement pur. Ce procédé, soumis à l'examen de Vauquelin, fut reconnu par ce chimiste comme donnant des résultats d'une exactitude très supérieure à celle des méthodes connues jusqu'alors.

Ce premier essai encouragea le jeune chimiste, qui s'appliqua de plus en plus à ses études. Vivant dans une usine de produits chimiques à la direction de laquelle il devait être appelé plus tard, il se livra surtout aux recherches de chimie industrielle. A cette époque la chimie était à son aurore, malgré les travaux incessants des Fourcroy, des Vauquelin, des Robiquet, etc., les procédés de préparation industrielle des corps étaient encore dans l'enfance. On ne pouvait obtenir quelques-

(1) Note sur un moyen analytique pour séparer le fer du manganèse (*Journal de pharmacie*, XII, 1826).

uns de ces produits qu'en petite quantité et la plupart du temps très impurs; aussi M. Quesneville ayant sous sa main tous les éléments voulus pour pouvoir arriver à des résultats satisfaisants, porta-t-il toute son attention sur la fabrication en grand de quelques produits importants.

Nous le voyons, en effet, en 1827, publier une méthode de préparation du bioxyde de baryum (1). Thénard venait de découvrir l'eau oxygénée par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum. Prévoyant l'avenir industriel de ce nouveau corps, Quesneville chercha un procédé simple, susceptible de donner rapidement et en assez grande quantité le bioxyde de baryum. Il indiqua donc une méthode qui consistait à décomposer par la chaleur le nitrate de baryte dans une cornue en porcelaine lutée et munie d'un tube de Welter, qui se rendait sous une cloche à eau. Le sel était chauffé graduellement tant qu'il se dégageait des vapeurs nitreuses, du bioxyde et de l'azote. Quand l'oxygène se dégageait pur, on ôtait le feu et on laissait refroidir. On obtenait ainsi du bioxyde de baryum possédant toutes les propriétés qu'on connaît à ce corps et exempt de baryte caustique, car il ne s'échauffait pas au contact de l'eau dans laquelle il se délitait simplement.

Continuant le cours de ses recherches, il donna un procédé pour obtenir en même temps l'acide purpurique rouge et l'acide purpurique blanc (2). Il indiqua aussi une méthode de préparation de l'oxyde de cobalt pur.

La mauvaise qualité de presque tous les cobalts répandus alors dans le commerce, rendait l'extraction de son oxyde aussi longue que pénible pour le fabricant. Laugier et Berthier avaient déjà publié de remarquables travaux sur ce sujet, et le premier avait même indiqué un procédé de séparation du nickel et du cobalt. M. Quesneville apporta des modifications importantes aux procédés donnés par les deux précédents chimistes (3). Sa méthode consistait à traiter directement la mine de cobalt par l'acide nitrique, sans grillage préalable, qui rendait le minerai très difficilement attaquable par l'acide. Il évaporait à siccité et reprenait par l'eau. La dissolution étendue était précipitée par le carbonate d'ammoniaque jusqu'au moment où l'arséniate de cobalt commençait à se précipiter. Par filtration, il séparait l'arséniate de fer qui s'était précipité le premier, puis dans la liqueur il ajoutait de l'oxalate de potasse. Au bout de quelques heures tout l'oxalate de cobalt se précipitait absolument exempt d'arsenic, ce dernier restant en solution avec le fer et le nickel. Si l'on voulait avoir l'oxyde rigoureusement pur, il n'y avait plus qu'à traiter, comme dans le procédé Laugier, le précipité d'oxalate par l'ammoniaque, sinon il suffisait de calciner ce sel dans un têt à rôtir ou dans un vase ouvert, de manière à obtenir l'oxyde de cobalt qui n'est souillé alors que par des traces de nickel.

Ce procédé de préparation, à la fois si rigoureux et si élégant, attira l'attention

---

(1) Note sur un procédé pour préparer le bioxyde de baryum (*Annales de chimie et de physique*, XXXVI, 1827).

(2) Verfahren um rothe und weisse Purpursaüre zugleich zu erhalten (traduction des *Poggendorff Annalen*, XII, 1828).

(3) Procédé pour obtenir l'oxyde de cobalt pur (*Journal de pharmacie*, XV, 1829).

de Robiquet qui, dans une lettre de félicitation adressée au jeune chimiste, lui conseilla de l'appliquer à l'essai des mines de cobalt.

M. Quesneville enrichissait donc la chimie d'une excellente méthode d'obtention d'un oxyde dont l'emploi s'est bien généralisé dans l'industrie des matières colorantes minérales.

Toujours en quête de nouvelles méthodes, notre chimiste imagina un procédé de préparation des chlorures volatils. La note qu'il publia à ce sujet (1) fut l'objet d'un rapport très favorable et très élogieux fait à la Société de pharmacie de Paris par MM. Bussy et Serullas.

On sait que le plus grand nombre des métaux donnent des chlorures quand on les traite soit eux-mêmes, soit leurs oxydes ou leurs carbonates, par l'acide chlorhydrique. Le sel ainsi obtenu est alors séparé soit par cristallisation, soit par dessiccation de la liqueur ; on peut ainsi préparer les chlorures de baryum, de potassium, etc.

Or tous les chlorures ne sont pas assez stables pour subir l'opération de la dessiccation ou de la simple évaporation de la liqueur au sein de laquelle ils se trouvent en solution. Ils se décomposent, dans ces conditions, en acide chlorhydrique et oxydes : tels sont les chlorures d'aluminium, d'yttrium, de glucinium, etc.

En 1811, Gay-Lussac et Thénard avaient, dans leurs recherches sur le chlore, indiqué très brièvement que l'on pourrait obtenir ces chlorures par l'action du chlore sur les oxydes de ces métaux en présence de la chaleur et du charbon. OErstedt appliqua ce procédé à la préparation du chlorure de silicium ; plus tard, Dumas l'employa à celle des chlorures de titane et de bore ; Wœhler, à son tour, obtint aussi de cette manière quelques chlorures nouveaux, tels que ceux de glucinium et d'yttrium. Ces recherches de Wœhler attirèrent l'attention des chimistes. Cependant, le dispositif adopté par ce savant ne pouvait guère être utilisé que dans un laboratoire ; pour l'industrie il était insuffisant ; du reste, il présentait de grands inconvénients.

Il consistait tout simplement à faire passer un courant de chlore sur le mélange d'oxyde et de charbon placé dans un tube en porcelaine et placé au rouge. Or on ne pouvait, par ce moyen, préparer qu'une petite quantité de produit ; il était, en outre, impossible de chauffer uniformément et dans toute son étendue le tube en porcelaine et, de plus, le chlorure obstruait l'extrémité où il venait se condenser, ce qui arrivait surtout pour les chlorures d'aluminium, de glucinium et d'yttrium.

Il était donc impossible d'appliquer ce procédé à la fabrication en grand.

M. Quesneville eut l'heureuse idée de substituer au tube de porcelaine une cornue en grès munie d'une tubulure à la partie supérieure par laquelle arrivait le chlore. La capacité de cette cornue était variable suivant la quantité de sel à obtenir. Le col de la cornue se rendait dans un ballon à quatre tubulures ; dans la tubulure placée en face de celle par où pénétrait le col de la cornue, passait une tige de fer enveloppée d'amiante servant à déboucher le col lorsqu'il menace de s'engorger. La tubulure inférieure plongeait dans un flacon entouré de glace et muni d'un tube de dégagement qui se rendait dans un lait de chaux destiné à absorber le chlore en excès ; enfin, la tubulure supérieure servait à déboucher l'orifice inférieur du

(1) Procédé pour obtenir les chlorures volatils (*Journal de pharmacie*, XV, 1829).

ballon qui plongeait dans le flacon lorsqu'il est engorgé par l'abondance du chlorure.

Ce procédé permet d'obtenir de grandes quantités de chlorures et, sauf quelques modifications de détail, il est encore employé pour préparer le chlorure d'aluminium. Or, nul n'ignore que c'est au moyen de ce sel que l'on prépare l'aluminium dont l'emploi se généralise de plus en plus. M. Quesneville, en donnant un procédé pratique et industriel de préparation de chlorure d'aluminium, a donc ainsi contribué largement à la réalisation d'un des problèmes de la chimie resté longtemps insoluble : la préparation industrielle de l'aluminium.

Presque en même temps qu'il publiait son procédé de préparation des chlorures volatils, M. Quesneville livrait à la publicité une méthode nouvelle d'obtention de l'oxyde d'urane sans l'emploi du carbonate d'ammoniaque, qui est un sel d'un prix élevé (1). Il communiqua son procédé à la Société de pharmacie, qui nomma une commission pour l'étudier. Laugier, nommé rapporteur, ne ménagea pas les éloges au jeune chimiste.

Il modifia ainsi la méthode suivie jusqu'alors. La solution d'urane est additionnée d'un sel ammoniacal quelconque, puis précipitée par un excès de sous-carbonate de soude ou de potasse. Il se forme, dans ces conditions, du carbonate d'ammoniaque qui redissout le carbonate d'urane qui a pris naissance en même temps que lui. On soumet la solution à l'ébullition, et l'oxyde d'uranium se précipite. Ce changement, si simple en apparence, apporté à la méthode de Serbat et Lecanu, avait néanmoins une grande importance au point de vue industriel. Le carbonate d'ammoniaque étant, comme nous l'avons dit, un sel assez cher, la préparation de l'urane était fort dispendieuse; en suivant les indications de M. Quesneville, on réalisait une économie considérable, étant donné que les frais des deux sels substitués n'allaient guère au delà du seizième de la dépense qu'exigeait l'emploi du carbonate d'ammoniaque.

Ses recherches dans le domaine de la chimie minérale ne se bornèrent pas seulement aux travaux que nous venons d'indiquer. Il chercha encore à éclaircir certains faits qui lui paraissaient douteux. Il entreprit, en effet, un travail sur la combinaison de l'acide chromique et de la silice (2). Il voulait se rendre compte de la véracité d'un fait exposé vingt ans auparavant par M. Godon, dans un mémoire lu à l'Institut.

Ce chimiste prétendait avoir obtenu, par la combinaison de l'acide chromique et de la silice gélatineuse, un chromate de silice indécomposable par la chaleur et d'une couleur jaune tirant sur le rouge. L'existence d'un pareil composé parut au moins hypothétique à M. Quesneville; car, en effet, l'acide chromique et la silice étant deux corps aux propriétés acides bien définies, il semblait quelque peu suspect que le dernier corps pût jouer le rôle de base vis-à-vis du premier.

M. Quesneville répéta donc les expériences de M. Godon. N'ayant rien obtenu par le procédé indiqué par ce chimiste, il institua une série d'autres expériences très délicates et très longues; il n'arriva pas encore à obtenir le chromate de silice. Il

(1) Sur la préparation de l'oxyde d'urane sans l'emploi direct du carbonate d'ammoniaque (*Journal de pharmacie*, XV, 1829).

(2) Expériences sur la combinaison de l'acide chromique avec la silice (*Journal de pharmacie*, XVI, 1830).

déduisit de là que ce chromate n'existait pas et que M. Godon avait dû obtenir ou bien un sel double dû à l'impureté des substances qu'il avait employées, ou bien peut-être un siliciure de chrome.

La cristallisation du bismuth attira aussi son attention. Ayant remarqué que, malgré la facilité avec laquelle le bismuth cristallise on obtenait rarement de belles cristallisations, il chercha et arriva à trouver un procédé simple qui permît d'avoir sûrement du bismuth bien cristallisé (1). Pour cela, il faisait fondre le bismuth dans un creuset et y ajoutait de temps en temps du nitrate potassique jusqu'à ce que le métal agité à la lumière présentât de magnifiques reflets jaunes, dorés ou verts. A ce moment, le métal est coulé dans un têt à rôtir chauffé d'avance, et, pour éviter que la surface ne soit refroidie avant le fond du bain, il la couvrait ou la chauffait avec une pelle chaude. Un refroidissement trop lent était évité, le refroidissement un peu brusque étant même préférable. Quand la croûte supérieure est formée, il la perçait avec un charbon ardent, de manière à éviter toute secousse, et l'on découle doucement dans le creuset. Au bout d'une demi-heure, on achève de casser la croûte et l'on trouve dans l'intérieur une cristallisation magnifique. Ce procédé donne de bons résultats à condition d'être suivi exactement, et c'est le seul qui permette d'obtenir sûrement une belle cristallisation.

Toujours attentif à enrichir la science de faits nouveaux et utiles, il fit part à l'Académie des sciences d'un phénomène d'incandescence particulier à la baryte, qu'il avait observé avec Julia de Fontenelle (2). Si l'on ajoute de l'acide sulfurique à de la baryte caustique, il se produit un tel dégagement de chaleur que la masse devient incandescente. Cette expérience répétée avec de la strontiane ne donne lieu qu'à un intense dégagement de chaleur sans incandescence. De là, un moyen physique de différencier ces deux corps dont les réactions chimiques se ressemblent tant.

M. Quesneville ne s'en tint pas aux recherches de chimie minérale, il s'adonna aussi à l'étude des corps organiques. Il avait entrepris un travail sur les calculs urinaires, c'est du moins ce que nous apprend Sérullas, de l'Institut (3), dans une note communiquée au *Journal de Pharmacie* de 1829.

Ce savant s'exprime en ces termes à ce sujet : « M. Quesneville fils, jeune chimiste très zélé et laborieux, s'est procuré, par voie d'achat, une collection assez considérable de calculs, dans l'intention d'entreprendre un travail sur cette matière. Dernièrement, en examinant l'un d'eux, il fut frappé, après l'avoir brisé, de sa contexture intérieure, et, par des essais auxquels il en soumit une partie, il y reconnut du carbonate de chaux, très peu d'acide urique, mais un noyau principal formé d'une matière grisâtre très dure qui s'est comportée au feu, par l'iode et autres réactifs, comme du pain. Très surpris d'une telle composition, il me fit part de son observation en me priant de voir s'il n'était pas dans l'erreur. J'ai trouvé, en effet, que ce calcul est formé de carbonate et de phosphate de chaux et d'une substance

(1) Moyen constant pour obtenir avec le bismuth de belles cristallisations (*Journal de pharmacie*, XVI, 1830).

(2) En collaboration avec Julia de Fontenelle; sur un phénomène d'incandescence particulier à la baryte, et application de cette propriété pour distinguer cet oxyde de la strontiane (*Annales de chimie*, XXXVII, 1828).

(3) Sur une falsification des calculs urinaires, par Sérullas (*Journal de pharmacie*, XV, 1829).

particulière qui a tous les caractères du pain, lequel a servi à lier les matières terreuses qui s'y trouvent...... Il est certain que ce calcul factice a été préparé par une main assez exercée, qui aura fait un objet de spéculation de ce genre de fabrication pour glisser au milieu d'un certain nombre de calculs naturels quelques-uns de ces calculs artificiels. »

Sans doute il dut abandonner ces recherches, car nous n'avons pas trouvé d'autre communication à ce sujet.

L'année après, en 1830, il annonça à l'Académie des sciences avoir trouvé dans la coque du Levant une nouvelle substance (1). MM. Chevreul et Sérullas furent chargés de faire un rapport sur cette note. Malgré les recherches que nous avons faites, il nous a été impossible de retrouver une mention du rapport de ces deux chimistes. Sérullas étant mort emporté par le choléra, cette note aura été perdue et l'insertion du rapport n'aura pu être faite. Ce fait est d'autant plus regrettable que de nouvelles recherches ont été faites depuis par divers chimistes sur la coque du Levant, et qu'il est impossible de savoir si le corps découvert par M. Quesneville a été isolé de nouveau.

Reçu médecin en 1834, puis pharmacien, il abandonna le domaine de la chimie pour se livrer à la thérapeutique. Non seulement il chercha à enrichir cette branche de la médecine de produits nouveaux, mais encore il s'appliqua à donner à certains médicaments une forme plus stable et plus assimilable.

Il fut le premier à indiquer l'emploi médical de l'iodure d'éthyle comme antiasthmatique. En outre, il essaya de vulgariser celui de l'eau oxygénée (2). Ce corps, découvert depuis peu de temps, était resté jusqu'alors comme un produit de laboratoire sans application. Il vit de suite quels avantages on pouvait tirer au point de vue médical d'un tel corps; aussi n'hésita-t-il pas à le proposer comme un agent thérapeutique énergique. Nous trouvons en effet dans la *Gazette des hôpitaux* du 27 juin 1847, une lettre que M. Quesneville écrivait à Thénard, pour lui faire part de ses essais sur l'action thérapeutique de l'eau oxygénée. Nous y remarquons ce passage : « Selon moi, l'eau oxygénée doit agir en détruisant les virus, en les brûlant chimiquement par son oxygène ou en agissant comme l'oxygène agit dans l'acte de la fermentation. L'eau oxygénée devrait donc réussir dans toutes les maladies où les sécrétions sont altérées, viciées dans la nature, et la liste de ces maladies serait longue à épuiser en ne commençant même que par les fièvres typhoïdes et en finissant par le cancer. »

« L'eau oxygénée abandonne facilement son oxygène en présence des tissus animaux, de la fibrine, etc. Or cet oxygène à l'état naissant, tout en étant très actif, est sans danger et ne laisse derrière lui aucune trace puisqu'il n'est composé que d'eau et d'oxygène. Le bioxyde d'hydrogène, par sa vertu oxydante, si puissante par l'action si curieuse qu'il exerce sur les tissus animaux, pourrait donc en dénaturant certaines dégénérescences morbides troubler leur travail inflamma-

---

(1) *Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie de Paris*, rédigé par Robiquet, secrétaire général. Compte rendu des séances de l'Institut (*Journal de pharmacie*, XVI, p. 628, 1838).

(2) De l'emploi en médecine du bioxyde d'hydrogène (eau oxygénée) (*Revue scientifique Quesneville*, XI, 1846).

toire. Dans la phtisie, dans le cancer, dans la scrofule, dans les ulcères et les plaies de mauvaise nature il doit par conséquent réussir. »

Ainsi, s'exprimait M. Quesneville en 1846 dans sa *Revue scientifique*, et, préconisant l'emploi de ce corps, il indiquait de l'administrer à l'intérieur, chargé seulement de 5 à 10 volumes d'oxygène, et à l'extérieur dans certains cas d'appliquer ce liquide chargé à 50 ou 60 volumes. Et, comme c'est un corps de conservation difficile, surtout lorsqu'il est concentré, il conseillait de l'acidifier de préférence avec l'acide phosphorique que l'on pouvait facilement précipiter par le carbonate de chaux ou de magnésie.

Son appel resta sans écho, le bioxyde d'hydrogène fut bien vite oublié. Ennemi de toute réclame et de tout tapage, M. Quesneville ne poussa pas plus loin les choses, certain qu'un jour ou l'autre on reviendrait à ce corps si précieux. Avec cette intuition qui n'appartient qu'aux esprits élevés il avait deviné pour ainsi dire la théorie microbienne des maladies contagieuses. Sa lettre à Thénard en fait foi et l'énumération des maladies qu'il donne n'est-elle pas celle de maladies dont la contagion est due aux germes appartenant à la classe des infiniment petits ?

Dans ces dernières années on a tiré de l'oubli le bioxyde d'hydrogène, et ce que M. Quesneville avait découvert depuis plus de trente ans a été donné comme une chose nouvelle malgré cet adage bien connu : « *Nihil novi sub sole.* »

N'oublions pas de rappeler que le D[r] Quesneville fut le premier à donner une préparation vraiment pharmaceutique du fer. Bien que ce corps fût employé en médecine depuis les temps les plus reculés, on s'en tenait la plupart du temps à préparer de l'eau ferrée provenant de la macération de clous dans cette eau. Outre ce mode d'administration du fer on n'avait proposé que des préparations instables et mal dosées. Le D[r] Quesneville eut l'heureuse idée de mélanger un poids déterminé d'un sel de fer avec un bicarbonate alcalin et un peu d'acide citrique réduits en poudre, le tout dans du sucre pulvérisé employé comme isolant. Il obtenait ainsi une préparation pouvant se conserver facilement, bien dosée et facilement assimilable.

Quelques thérapeutistes ayant préconisé l'emploi médical de l'iodure d'amidon, ce corps vint bientôt augmenter la liste des médicaments couramment employés. Mais c'était un composé instable, insoluble et d'une administration difficile. M. Quesneville, après de nombreuses recherches, parvint à le rendre soluble et à obtenir ainsi un corps pouvant revêtir toutes les formes pharmaceutiques, ce qui est très important étant donné que certaines formes répugnent à certains malades, tandis qu'ils en supportent facilement d'autres. On lui doit encore une préparation très active de bismuth et de composition constante. Le seul sel de bismuth employé en médecine est le sous-nitrate de bismuth. Or ce corps présente une composition très variable par suite de la décomposition qu'il éprouve sous l'influence des lavages qu'on lui fait subir quand on le prépare. Frappé de cet inconvénient, M. Quesneville substitua à ce composé un dérivé du bismuth moins sujet à caution : c'est l'hydrate de bismuth.

Ce corps tenu en suspension dans l'eau se trouve dans un état de ténuité et d'hydratation telle qu'il est facilement attaquable par les acides de l'organisme. De plus, comme le bismuth agit en grande partie comme corps isolant en formant une

couche protectrice sur les muqueuses, il s'ensuit qu'il agit d'autant plus efficacement qu'il couvre mieux.

Avec le sous-nitrate de bismuth qui a subi la dessiccation on ne peut espérer arriver à un résultat aussi satisfaisant. Du reste, Soubeiran, dans son *Traité de pharmacie*, considère la préparation indiquée par M. Quesneville, comme bien supérieure à toutes les autres en raison justement de son état d'hydratation. Deschamps d'Avallon, qui fait aussi autorité en matière de pharmacologie, dit qu'à la suite de nombreux essais faits par lui-même, il regarde l'Hydrate de Bismuth Quesneville comme une préparation bien plus active que toutes celles indiquées jusqu'à présent.

Très partisan des médicaments antiseptiques, ainsi que nous l'avons vu à propos du bioxyde d'hydrogène, il fut le premier à employer l'acide phénique comme agent thérapeutique.

Ses recherches dans le domaine de la pharmacie ne s'arrêtent pas là. En présence de tous les inconvénients et même des dangers que présente l'emploi des eaux sulfureuses, il travailla à trouver un produit, qui, tout en présentant les propriétés de ces eaux, n'en aurait pas les inconvénients. Il découvrit les extraits inodores de Barèges qui remplacent avantageusement toutes les eaux sulfureuses. Cette découverte fut un véritable bienfait, car, de nombreux malades ne pouvant supporter l'odeur nauséabonde des eaux sulfureuses, étaient obligés de se priver d'un médicament qui quelquefois était seul capable de leur procurer quelque soulagement.

Ne terminons pas cette énumération sans ajouter que M. Quesneville fut le premier, en collaboration avec Ader, à signaler la présence du plomb dans les eaux distillées médicinales (1). C'est au cours de recherches faites sur l'eau de laitue qu'il découvrit l'existence dans cette eau de nitrate de plomb. L'acide nitrique provenait de la plante qui en contient une certaine quantité et le plomb des récipients étamés dans lesquels elle avait été renfermée. Depuis cette communication les pharmaciens fixèrent leur attention sur les eaux distillées et ils constatèrent dans quelques-unes d'entre elles la présence du plomb. M. Personne en trouva dans un grand nombre d'échantillons d'eau de fleurs d'oranger et indiqua un procédé de dosage rapide. On voit que M. Quesneville, en signalant la présence du plomb, révéla un danger qui est d'autant plus grand, que l'on rencontre ce métal éminemment toxique dans une des eaux distillées les plus employées et administrée à tout instant aux nouveau-nés et aux enfants en bas âge.

On voit, d'après la nomenclature de ces travaux, que M. Quesneville fut à la fois un savant modeste et dévoué.

Méprisant la fortune, laissant les honneurs à ceux qui en ont soif, il n'avait d'autre désir que d'enrichir constamment de faits inconnus la science qu'il aimait pour elle-même et non pour les avantages et bénéfices qu'elle peut procurer.

Un des principaux titres du Dr Quesneville à la reconnaissance des savants

---

(1) Sur la laitue cultivée et son eau distillée, en collaboration avec Ader (*Journal de pharmacie* XVI, 1830).

français, et celui dont il était le plus fier, est la création, en 1840, de la *Revue scientifique et industrielle* (format in-8°), qui reparut en 1857 sous le titre de *Moniteur scientifique du chimiste et du manufacturier*. Elle était destinée, dans la pensée de son fondateur, à tenir le public au courant des faits les plus utiles et les plus curieux qui se produiraient dans la médecine, l'hygiène, la physique, la chimie, la pharmacie, l'économie rurale et domestique, l'industrie française ou étrangère. La 2e série, qui fut commencée en 1844, a pour titre : *Revue scientifique et industrielle, ou travaux des savants et des manufacturiers de la France, de l'Allemagne et de l'Angleterre.*

Le recueil fut dès lors spécialement consacré à la physique, la chimie, la pharmacie et l'industrie. Il eut pour collaborateurs des savants tels que Gerhardt et Laurent, qui se voyaient repoussés ailleurs, leurs idées étant en contradiction avec la science officielle ; E. Kopp, Ferdinand Hoefer, Saigey, l'abbé Moigno. Le *Traité de télégraphie électrique* et le *Répertoire d'Optique moderne*, de l'abbé Moigno, prirent naissance dans cette collaboration.

Quant à Hoefer, le Dr Quesneville se fit l'éditeur de son *Histoire de la chimie*, dont le premier volume parut en 1842 et le second en 1843, au bureau de la *Revue scientifique*, rue Jacob, 36. « Cet ouvrage, lisons-nous dans la préface de la seconde édition, serait resté inédit si le Dr Quesneville, alors directeur de la *Revue scientifique*, ne s'en était pas rendu l'éditeur. Aucun libraire n'en voulait. Qu'est-ce que l'histoire de la chimie ? Cela ne figure pas sur le programme de l'enseignement ; il n'en est question ni à l'Académie, ni à la Sorbonne, etc. Voilà en quels termes j'étais éconduit. »

En dehors de cette Revue, il fit paraître un recueil mensuel, intitulé : *Secrets des Arts, recettes et formules anciennes, nouvelles et inédites, dans les sciences, l'industrie, la pharmacie, l'économie rurale et domestique* (1849, 2 vol. in-18). C'est une reproduction d'articles extraits de la *Revue scientifique* et d'autres journaux français ou étrangers. En 1855, il publia un *Memento thérapeutique* (in-8°). C'est en 1857 qu'il commença le *Moniteur scientifique* (format in-4°), qu'il a continué jusqu'à sa mort.

Attentif à tous les progrès, à toutes les découvertes utiles et de quelque portée, le *Moniteur scientifique* a tenu ses lecteurs au courant du mouvement scientifique et industriel, en insérant des comptes rendus de sociétés savantes, des revues spéciales, des traductions de mémoires allemands ou anglais, et aussi des travaux originaux dont les auteurs, froidement reçus ailleurs, venaient frapper à cette porte et l'ont toujours trouvée ouverte.

Le Dr Quesneville était, avant tout, un esprit indépendant, peu soucieux de plaire aux puissants du jour, dont il signalait quelquefois, non sans malice, les injustices, et qui redoutaient sa franchise lorsqu'ils savaient que leur conduite pouvait prêter à de justes critiques. Il aimait, au contraire, à soutenir les faibles, à encourager les inventeurs qui luttaient pour le triomphe d'une vérité nouvelle ; les idées neuves, hardies, originales trouvaient toujours chez lui bon accueil. C'est ainsi qu'il pouvait dire, à bon droit, qu'il était bien pour quelque chose dans la révolution dont Gerhardt et Laurent furent les promoteurs en chimie organique.

Dans les dernières années, il s'était de plus en plus enfermé dans le domaine de

la chimie industrielle, qui avait certainement, dans le *Moniteur scientifique*, un organe aussi indépendant et désintéressé que bien informé et dont la disparition eût laissé un grand vide, ainsi que l'attestent les nombreuses lettres de protestation qui nous sont venues des points les plus divers.

M. Quesneville était le beau-frère du chirurgien Velpeau, que sa sœur aînée avait épousé en 1833; Mme Velpeau l'avait précédé dans la tombe il y a six ans. Il laisse un fils, déjà connu par des travaux personnels appréciés des savants, M. Georges Quesneville, docteur en médecine et ès sciences, professeur agrégé à l'École de pharmacie et pharmacien de l'Asile clinique de Sainte-Anne. C'est ici le cas de répéter, avec le poète :

Et quasi cursores vitai lampada tradunt.

(*La Rédaction.*)

Nous empruntons au journal *le Temps* le récit suivant des funérailles du Dr Quesneville :

« C'est lundi dernier (18 novembre), à onze heures, qu'ont eu lieu, au milieu d'une affluence considérable, les obsèques du Dr Quesneville. Le cercueil disparaissait littéralement sous les couronnes, hommages envoyés par les sociétés savantes dont faisait partie le défunt, par ses collègues, ses nombreux amis, et aussi par les anciens clients de toutes classes du regretté savant qui laisse, dans le 6e arrondissement, une réputation de philanthrope. On remarquait dans l'assistance, outre les parents du défunt, qui conduisaient le deuil, la présence de tout le haut personnel enseignant de l'École de pharmacie, la presse médicale tout entière, de nombreux représentants de la Faculté de médecine et du Collège de France, MM. les professeurs Gauthier, Schutzenberger, Quinquaud, etc., les directeurs et le personnel médical de beaucoup d'hôpitaux, MM. les docteurs Taule, Dagonet, etc., et de nombreux savants appartenant à toutes les branches scientifiques. Après le service funèbre, le cortège s'est dirigé vers le cimetière du Père-Lachaise, où l'inhumation a eu lieu. »

Toute la presse politique et en particulier le *Temps*, la *Justice*, etc.; la presse scientifique française (le *Progrès médical*, la *Nature*) et étrangère (le *Chemical News*, le *Chemiker-Zeitung*, le *Chemist and Druggist*), ont tenu à rendre au vaillant doyen de la presse scientifique l'hommage bien mérité qui lui était dû. Mais ce qui aurait été pour lui une suprême consolation, s'il avait été possible de lui en donner connaissance, vu la gravité subite de sa maladie, ce sont les adresses suivantes de ses abonnés de l'étranger à l'annonce de la disparition de son journal.

A Monsieur le Dr QUESNEVILLE, à Paris.

« Cher Monsieur,

« C'est avec une grande peine que je vois l'avis à vos abonnés dans le numéro de novembre que je viens juste de recevoir : la suppression de votre journal sera une grande perte pour toutes les personnes qui, comme moi, sont mises au courant des nouvelles chimiques par votre journal. J'ai lu le *Moniteur* depuis qu'au collège j'ai été apte

par notre cours de chimie à pouvoir comprendre son langage érudit ; c'est depuis 13 ou 14 ans, par conséquent, que je vous suis redevable de la connaissance de tous ces faits intéressants et de la mise au courant des progrès de la science. Je suis depuis 6 ans en Amérique et votre journal a été un précieux compagnon pour moi. Que vais-je faire sans le *Moniteur Quesneville;* perdu comme je le suis au fond de la campagne, car les poudreries, hélas ! ne sont pas admissibles autre part. Cher Maître, ne nous abandonnez pas ainsi, et reconsidérez votre décision. Vous êtes resté si longtemps sur la brèche que rien, même l'âge, ne devrait vous faire abandonner votre glorieuse position. Encore une fois, cher Docteur, je suis bien peiné de la fâcheuse nouvelle que votre journal nous annonce et permettez-moi, inconnu de vous, de vous dire que vous pouvez vous considérer comme un philanthrope dont le nom et l'œuvre seront pour toujours sur les lèvres des chimistes.

« Permettez-moi, en terminant, de vous souhaiter une bonne année, et encore de nombreuses années.

« Votre respectueux,

« MORTON LIEBSCLUIT. »

Landing (New-Jersey), 11 novembre 1889.

Monsieur le Dr QUESNEVILLE, rédacteur du *Moniteur scientifique*, à Paris.

« Monsieur,

« C'est avec une grande surprise et un grand regret que j'apprends, par la dernière livraison du *Moniteur scientifique* que je viens de recevoir, que vous êtes sur le point de cesser la publication de ce journal si estimé en France et à l'étranger. Depuis nombre d'années je m'étais tellement habitué à sa lecture qu'il me sera difficile de m'en passer ; j'en ai toujours apprécié la façon habile, intéressante et savante dont il était rédigé. Je considère sa disparition comme une grande perte pour le monde scientifique en France.

« Permettez-moi, cher Monsieur, sans avoir l'honneur de vous connaître personnellement, de vous féliciter et de vous présenter mes sincères compliments du succès et de la considération que vous avez procurés à votre *Moniteur scientifique*, de la manière digne et touchante dont vous vous en séparez. Je souhaite qu'après cette longue et noble carrière de 80 ans le ciel vous conserve encore pendant bien des années heureuses aux vôtres et à vos amis, et je vous prie, cher Monsieur, d'accepter de ma part cet hommage cordial avec l'expression de mes sentiments distingués.

« Henri SCHMID,

« Directeur de la *Zaréwa-Manufacture.* »

Hapebo, près Moscou, 28 octobre/9 novembre 1889.

« Monsieur le Dr QUESNEVILLE,

« La décision que vous venez de prendre de cesser la publication de votre excellent *Moniteur*, affectera péniblement tous les industriels et surtout les chimistes. C'est en France le seul recueil au courant des travaux industriels et théoriques qui se font à l'étranger. Votre désir de repos, après un labeur de tant d'années, est certes bien légitime. Mais il me semble impossible qu'une œuvre de si grande utilité cesse ainsi subitement. Quoi qu'il en soit, laissez-moi vous exprimer le désir qu'elle soit continuée, et veuillez agréer, avec mes vœux pour le rétablissement de votre santé, l'expression de mes sentiments les plus dévoués.

« PRUD'HOMME. »

Barcelone, 7 novembre 1889.

« Monsieur le Dr QUESNEVILLE,

« Les quelques lignes « à l'antique » par lesquelles, dans le numéro de novembre, vous annoncez la fin du *Moniteur scientifique*, auront péniblement affecté tous vos lecteurs. Permettez à quelques-uns d'entre eux, abonnés ou lecteurs moscovites, d'ajouter leur protestation à celles, nombreuses certainement, qui se seront élevées contre votre décision.

« Un organe comme le *Moniteur scientifique* ne peut, ne doit pas finir !

« Tout en rendant hommage au vieil athlète qui, après un demi-siècle de travaux ininterrompus, dépose une arme que sa main, affaiblie par l'âge, ne pourrait plus tenir à son gré, et tout en trouvant bien mérité le repos auquel il aspire, cependant, nous voudrions, malgré cela, voir se continuer l'œuvre, pour le succès de laquelle il a si longtemps combattu et qui, aujourd'hui en pleine vigueur, ne demande qu'à poursuivre sa mission bienfaisante, pour la plus grande gloire de son auteur et la satisfaction de tous les amis de la science.

« En d'autres termes, convaincus de l'utilité des services que rend le *Moniteur scientifique*, nous profitons de l'occasion de son « Jubilé cinquantenaire » pour adresser à son auteur un sentiment de reconnaissance ; mais, nous émettons le vœu qu'une combinaison quelconque permette d'en continuer la publication, en lui conservant indéfiniment, le nom de son fondateur. Enfin, nous exprimons le souhait que la santé de ce dernier s'améliore et que, pendant de nombreuses années encore, il lui soit donné d'être le Mentor d'une nouvelle rédaction de son journal, et d'y conserver, intactes, les traditions d'éclectisme et d'indépendance qu'il a su si bien y développer.

C'est dans ces sentiments, Monsieur le Dr Quesneville, que nous vous prions d'agréer, avec l'expression de notre vive sympathie, celle de notre haute considération.

Ach. BULARD, Al. GUIVARTOWSKI, C. BLOESCH, Oscar BRAUN, O. RAUCH, Joseph FRUHLING, Paul WILHELM, G. KILL, VACELET, V. KREBS, Paul BIEHLER, P. LABICHE, OSCAR WEHRLIN, Ph. LAUTH, O. BELLEY, O. METZGER, G. KNOOP, G. FEUERLÉ, A. HEINRICH, J. KOECHLIN, Eug. SIFFERLEN, O. WITZ.

Moscou, 29 octobre/10 novembre 1889.

« Monsieur le Docteur,

« Par la livraison du mois courant du *Moniteur scientifique*, j'apprends que des motifs de santé viennent de vous faire prendre la décision d'abandonner la publication de cette *Revue*. Cela m'affecte péniblement, et je regrette beaucoup la détermination qui fera perdre, à moi comme à tant d'autres, une lecture si intéressante, à laquelle habitués depuis tant d'années, nous nous sentions affectionnés comme à un ami chéri.

« Si le soin de votre santé justifie ce que vous venez de décider, et vous avez bien le droit de vous reposer après tant de travail, je souhaite néanmoins de tout mon cœur que cela vous suffira à vous rétablir et à conserver longtemps votre vie précieuse à la science.

« Permettez-moi, Monsieur, de vous demander si la publication du *Moniteur* va cesser définitivement, ou si parfois vous avez trouvé quelque personne digne de la continuer.

« En attendant votre agréable réponse, je vous prie, Monsieur, d'agréer mes civilités empressées.

« Votre dévoué,
« E. DE ANGELI. »

Milan, 8 novembre 1889.

« Très honoré et cher Monsieur,

« Permettez à un vieil abonné de vingt-cinq ans de venir vous exprimer le regret de vous voir abandonner le poste honorable, sérieux, je dirai aussi libéral que vous occupez depuis si longtemps dans la science française avec votre excellent journal. Le sentiment que je vous exprime sera certes partagé par tous vos abonnés, qui doivent avoir pour vous les sentiments de reconnaissance que j'éprouve moi-même.

« Merci donc, cher Monsieur Quesneville, de votre labeur pour notre chère science; si vous ne pouvez plus vous occuper du journal directement, donnez-lui quelque vaillant successeur, qui combatte comme vous pour la bonne cause du progrès, et vivez encore de longues années pour voir continuer votre création et s'agrandir toujours le champ de la science.

« Recevez l'assurance de ma considération la plus distinguée.

R. Lepetit.

Susa (Italie), 5 novembre 1889.

En présence de ces adresses, il était impossible d'hésiter, et le journal continue de paraître.

(*La Rédaction.*)

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME III[e]. — II[e] PARTIE

Livraison 576 — DÉCEMBRE — Année 1889

AVIS AUX ABONNÉS

A la suite des demandes réitérées qui nous sont arrivées de France et de l'Étranger de ne pas cesser la publication du MONITEUR SCIENTIFIQUE, nous avons résolu de nous rendre aux vœux de tous.

Nous nous sommes assuré le concours, non seulement de l'ancienne rédaction, mais de nouveaux collaborateurs.

Le prochain numéro paraîtra dans le courant du mois de janvier.

Nous prions donc nos lecteurs de vouloir bien renouveler leur abonnement pour l'année 1890.

D[r] G. QUESNEVILLE.

9 décembre 1889. — 12, rue de Buci, Paris.

QUELQUES NOTES SUR LES MATIÈRES COLORANTES A L'EXPOSITION DE 1889

Depuis plusieurs années, le *Moniteur scientifique* a rendu compte régulièrement de tous les progrès dans cette branche de l'industrie chimique. Notre Revue, à propos d'Exposition, sera donc courte.

Ce qui frappe à première vue, c'est le petit nombre des exposants et aussi, disons-le, le peu de produits nouveaux qui figurent dans les vitrines.

Le petit nombre d'exposants s'explique naturellement par l'abstention totale de l'Allemagne et celle presque aussi complète de la Suisse, qui n'est représentée que par une seule maison.

Quant aux produits nouveaux, s'ils sont en petit nombre, en revanche on voit parmi eux des colorants du plus haut intérêt et qui sans doute resteront, comme ceux qui ornaient les vitrines en 1878 et que nous revoyons en 1889, au moins jusqu'à la prochaine Exposition.

Il faut reconnaître aussi que l'industrie des couleurs artificielles a fait moins de progrès marquants depuis 1878 qu'elle n'en avait fait dans les onze années précédentes. Si elle a beaucoup perfectionné, étendu et modifié, elle a peu créé. Cela n'est pas un paradoxe, car, à peine née en 1867, l'industrie des couleurs d'aniline occupait en 1878 presque tout le terrain qu'elle cultive aujourd'hui.

On connaissait en 1878 presque toute la gamme actuelle des couleurs basiques d'aniline : les safranines, les fluorescéines, les indulines, les azoïques, l'alizarine et les autres dérivés anthracéniques, des colorants dérivés de la quinoléine; enfin, si nos souvenirs sont précis, on fabriquait déjà les violets et bleus de méthylène que M. Lauth venait de mettre au jour.

Que nous offre cette dernière période undécennale en regard de ces belles inventions?

La synthèse de l'indigo? fait scientifique d'un grand intérêt, mais dont la portée industrielle est restée nulle.

De nouvelles safranines, indulines, phtaléines?

De nombreux azoïques surtout? Certes en poursuivant cette mine les chercheurs ont rencontré d'heureux filons. On a maintenant des azoïques de toutes nuances, jaunes, orangés, marrons, bruns, rouges, violets, bleus, noirs, azoïques simples, doubles, multiples, mixtes, symétriques ou non, pour la laine, pour le coton, etc.

Les progrès sont palpables, mais le mérite est peut-être moindre, car les mines étaient ouvertes.

En somme, application de procédés plus scientifiques à d'anciennes fabrications, perfectionnements de méthodes, addition d'un très grand nombre de représentants à des séries déjà connues : voilà le bilan industriel de la période 1878-1889.

La réaction que l'industrie des couleurs artificielles exerce dans les universités et dans les laboratoires même de ses usines a peut-être été plus féconde. On connaît aujourd'hui la constitution de la plupart des matières colorantes; on a pu pénétrer jusqu'à un certain point les causes intimes de leurs colorations. On a établi des liens entre les divers groupes, fixé leurs rapports, rattaché à des séries connues ou à des séries nouvelles des pigments dont on ignorait la composition (phosphines, etc.). Toute la chimie dite aromatique s'est ressentie de cette activité, et l'industrie des matières colorantes a exercé sur le mouvement scientifique une influence, par répercussion, très apparente, dont la portée peut être discutée, mais dont les résultats sont immenses.

Revenons aux galeries de l'Exposition.

MM. *Brigonnet et Naville, à la Plaine Saint-Denis.* — Intéressante exposition de matières premières pour l'industrie des couleurs. Cette maison, comme on sait, a mis en œuvre les procédés de M. Vincent pour la fabrication du chlorure de méthyle au moyen de la triméthylamine retirée des vinasses. Elle obtient cet éther chimiquement pur et produit avec son concours des dérivés méthylés de toute beauté. De la diméthylaniline, entre autres, exempte de monométhylaniline (la bête noire) : progrès important dans la fabrication des couleurs dérivant de cette matière première essentielle.

De ce même chlorure de méthyle, la maison fabrique du chloroforme chirurgical, de l'anisol et quelques autres dérivés méthylés.

A côté de ces produits connus, nous voyons figurer un médicament qui paraît avoir quelque valeur. D'éminents docteurs préconisent l'exalgine, le médicament dont nous parlons, comme bien supérieur, au point de vue analgésique, aux autres produits de la série aromatique introduits depuis quelques années dans la pratique médicale, comme antipyrétiques, antithermiques. En pareille matière, il est permis, sans manquer de respect pour les illustres parrains de l'exalgine, de partager l'opinion d'un aimable médecin qui disait à ses clients, à propos de remèdes nouveaux : Hâtons-nous d'en prendre pendant qu'ils guérissent.

Dans la même vitrine, des échantillons de produits divers : sels de baryte, blanc fixe, etc., extraits de résidus de sucraterie; cornes et cuirs, torréfiés à la vapeur sèche, etc., toutes industries qui sortent de notre cadre.

Comme fabrication de matières premières pour l'industrie des couleurs d'aniline, nous devons une mention à l'exposition de la maison *F. Dehaynin et Ce* qui prépare à un grand état de pureté tous les carbures extraits du goudron : benzine, toluène, xylène; anthracènes riches, naphtaline; puis des phénols de même origine. La condition essentielle de toutes ces préparations de colorants est la pureté des matières premières. Sous ce rapport, les produits de la maison Dehaynin et Ce ne laissent guère à désirer.

La Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, au Tremblay-Creil, expose de beaux échantillons de plusieurs pigments intéressants, inventés et brevetés dans ces dernières années par les fabricants allemands dont cette Compagnie est concessionnaire ou représentante. A côté des bleus soufrés (bleus de méthylène divers), nous voyons la rhodamine, les verts et les violets acides, sulfoconjugués, les fuchsines sans arsenic, le jaune d'alizarine, de nombreux orangés et ponceaux. Puis la rivale de l'exalgine, l'antipyrine du docteur Knorr, dont le succès a été si grand et qui a marqué le début de cette fièvre à la recherche des nouveaux médicaments qu'aucun antipyrétique n'a réussi à éteindre jusqu'à ce jour.

Citons encore la lanoline, extraite du suint de mouton, dont l'emploi se généralise pour la préparation des pommades pharmaceutiques ou cosmétiques.

MM. *Durand, Huguenin et Cᵉ*, à Saint-Fons, près Lyon. — Nombreuses et belles spécialités dans la série des couleurs solides.

La gallocyanine de H. Koechlin, utile et solide matière colorante dont huit années d'existence n'ont fait que confirmer le succès.

L'indophénol, produit de la combinaison de la nitrosodiméthylaniline et des naphtols, remarquable par l'analogie de ses propriétés avec celles de l'indigo, dont il est devenu un précieux auxiliaire.

Sous le nom de *cuve mixte*, la maison D.-H. et Cᵉ a créé une méthode de teinture qui rend d'excellents services. En associant l'indophénol à l'indigo, on obtient des nuances qui ont à la fois le brillant et le fond des teintures du premier, la solidité et la résistance des bleus de cuve à l'indigo pur. L'indophénol se désoxygène et se réoxyde exactement comme l'indigo; donc aucune perturbation dans la teinture, et les nuances obtenues sont plus belles même, et moins chères.

A côté, toujours dans les couleurs solides, la galléine, la céruléine, de nombreuses indulines, de plus nombreux azoïques; puis la fuchsine et ses dérivés, violets, bleus, tous exempts d'arsenic. La maison a réussi en effet à faire refleurir sur le sol français cette industrie créée par Coupier, et dont l'étranger semblait avoir monopolisé le secret. Il y a là un effort qui fait grand honneur à la maison et à ses collaborateurs.

La *Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis* expose peu de produits nouveaux; mais ceux-ci sont du plus haut intérêt. Ses couleurs coton, dérivées des oxyamines, découvertes par E. Noelting et A. Rosenstiehl, sont à la fois très belles, vives et solides; enfin, ce qui les distingue de beaucoup de leurs aînées, elles sont en général très peu sensibles à l'action des acides.

Le rouge Saint-Denis nº 2 est préparé avec l'azoxyorthotoluidine;

Le rouge Saint-Denis nº 1, plus bleu que le précédent, avec l'azoxyxylidine;

Le nº 3, plus jaune, dérive de l'azoxyparatoluidine;

Enfin, le nº 4, orangé, est préparé avec l'azoxyaniline.

La nigrisine, autre création de la maison, est obtenue en partant de la nitrosodiméthylaniline; elle teint le coton, mordancé au tannin et à l'émétique, en jolies nuances grises, solides à la lumière, utiles pour obtenir des tons rabattus avec le bleu de méthylène.

A côté, nous voyons de beaux échantillons des produits classiques de la maison, orangés, violets de Paris, etc.; quelques remarquables matières premières, sulfonaphtols purs, azoxyorthotoluidine.

Et, pour sacrifier à la mode du jour, la vitrine contient un flacon d'acétanilide pur, fort joli d'ailleurs. Il faut se rappeler que, dans ces derniers temps, ce produit, connu depuis Laurent, a été introduit, sous le nom d'antifébrine (sauf erreur), dans le fameux arsenal thérapeutique.

La Société produit elle-même la plupart des alcaloïdes employés à ses fabrications.

La maison *J. Ruch et fils, à Pantin*, de création récente, figure pour la première fois à une Exposition; elle y tient une place honorable par le grand nombre des nouveautés.

Nous voyons dans sa vitrine toute la série des couleurs dites *Congo*, premiers dérivés

azoïques auxquels on ait reconnu la propriété de teindre directement le coton, sans mordants. Puis les écarlates brillants, autres azoïques de la plus grande beauté, le vert malachite, les rosanilines polyméthylées, de nouveaux bleus. Les échantillons exposés, tant des couleurs que des matières premières employées, sont remarquablement beaux.

Dans les sections étrangères nous trouvons :

La *Clayton aniline C° Limited*, qui fabrique d'excellentes matières premières pour la fabrication des couleurs artificielles : hydrocarbures, dérivés nitrés et amidés, azobenzol, sels de benzidine et de tolidine. Comme matières colorantes des produits tous nouveaux, des azoïques probablement que nous ne connaissons pas encore et qui forment la série rouge de carnotine, brun de carnotine, marron, orange, etc., de carnotine. Souhaitons que ce parrainage leur porte bonheur.

La maison expose aussi de très beaux mordants ou apprêts : des sulfocyanures, des sulfoléates et sulforicinates pour la préparation des tissus.

La *Société pour l'industrie chimique, à Bâle*, paraît avoir pris la suite de quelques anciennes maisons de cette place que nous ne voyons pas figurer dans cette exposition, mais dont nous retrouvons ici quelques anciens succès. Superbe et très complète collection de matières premières, produits intermédiaires et pigments.

Quoique les extraits végétaux ne soient pas à leur place dans cette rapide revue, nous mentionnons, en passant, quelques maisons dont les vitrines nous ont intéressé :

Guinon, Picard et Jay, à Saint-Flour, près Lyon. — Orseille sous diverses formes, carmins et bleus solubles d'indigo, acide picrique. Belle collection de tannins et de colorants végétaux. A côté, quelques couleurs d'aniline figurent, comme des loups dans une bergerie, ou peut-être comme des adjuvants ?

Meissonnier (les héritiers de Charles), à Saint-Denis-sur-Seine. — Extraits et laques de pigments végétaux, notamment de la garance dont cette maison s'était fait autrefois une si brillante spécialité.

A. Kaulek et Ce, à Puteaux. — Extraits et tannins.

E. Coëz et Ce, à Saint-Denis. — *Idem.*

Ces expositions sont curieuses en tant qu'elles affirment la vitalité d'une industrie que la colossale production des pigments artificiels semblait devoir éteindre.

Cependant on peut croire, à certains symptômes, que les temps sont proches. Ce qui peut expliquer la consommation persistante des pigments végétaux, c'est que plusieurs, les tannins notamment, jouent en teinture, un rôle qu'aucune couleur artificielle n'a pu remplir jusqu'ici : celui de *fond-mordant*, qui attire et retient ensuite les couleurs d'aniline.

Dans notre dernière *Revue industrielle* figurent des brevets pour la préparation de substances artificielles propres à remplacer les tannins (O.-N. Witt) pour la production de matières colorantes artificielles se combinant aux oxydes métalliques sous forme de laques; et l'on connaît déjà toute une gamme de couleurs se fixant sur le coton sans mordants, une gamme qui va presque jusqu'au noir.

Voilà donc les pigments végétaux attaqués dans leurs derniers retranchements. Mais tout n'est pas désespéré, et la lutte pourra être longue, car les extraits ont pour eux un puissant auxiliaire : la routine. Celle-ci a dû être, par la nécessité même d'existence, bannie des usines productrices de matières colorantes; mais elle a trouvé un sûr asile dans les teintureries, non dans toutes heureusement, et les vitrines de la classe 46 sont là pour le démontrer. Notre étude n'en comporte pas l'examen; mais nous devons une mention spéciale à la maison *Koechlin-Baumgartner et Ce*, à Luxeuil. Celle-ci expose des échantillons magnifiquement venus, obtenus par production directe de la matière colorante sur fibre.

On sait que la réaction qui donne naissance aux pigments azoïques est d'une netteté extrême : la combinaison des deux composés incolores qui engendrent un azoïque est, le plus souvent, instantanée et complète, ne s'accompagnant d'aucune réaction accessoire ou concomitante et, de plus, elle se produit aux degrés de dilution les plus divers. Pour l'emploi des azoïques en teinture et impression, on a toujours visé à la préparation

de produits solubles dans l'eau : sulfoconjugués. Il est de nombreux azoïques dont les nuances sont fort belles et qui, complètement insolubles dans l'eau, ne pouvaient, pour cette cause, recevoir aucune application. L'idée devait venir de les produire directement sur la fibre où cette insolubilité même pouvait devenir une qualité. De nombreux essais ont été faits dans ce sens ; on pourra retrouver dans le *Moniteur scientifique* les brevets qui ont été demandés pour cet objet. Aujourd'hui le problème est pratiquement résolu.

C'est en novembre 1886 que M. C. Weber Sulzer (de Winterthur) réussit à produire sur tissu de coton le rouge de β-naphtylamine qui remplace le rouge turc. Depuis, le procédé a été étudié surtout dans les fabriques d'Alsace et de Suisse, et c'est à MM. Camille et Horace Koechlin que sont dus les derniers perfectionnements de ce procédé de teinture si original et si nouveau.

La teinture est pour ainsi dire instantanée. Il suffit d'immerger à basse température, dans une solution d'un sel d'alcaloïde (aniline, toluidine, xylidine, naphtylamine, benzidine, etc.), un tissu imprégné en naphtol, pour développer immédiatement des orangés, rouges, grenats, etc., de toute beauté. Malheureusement, quelques nuances n'offrent pas de solidité, car si ces azoïques non-sulfoconjugués sont parfaitement insolubles et adhèrent assez bien à la fibre, ils sont aussi volatils, et le tissu pâlit et se décolore par sublimation spontanée. Les rouges et les grenats obtenus avec les naphtylamines sont encore les seuls très solides aux lavages et à la lumière ; mais il est permis de croire qu'entre les mains des savants praticiens qui expérimentent ce procédé, les défauts disparaîtront et que la gamme des couleurs produites directement sur fibre n'aura rien à envier, à la prochaine Exposition, à celle des pigments solubles.

ÉTUDE SUR LA MORPHINE

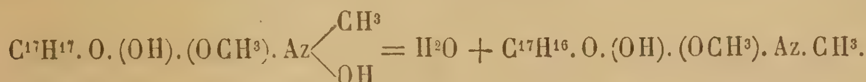
Par L. Knorr.

(*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 22, p. 181 et 1113.)

Les travaux de Grimaux (1), de Hesse (2) et de von Gerichten et Schrötter (3), ont démontré d'une façon certaine que l'azote de la morphine appartient à un atome complexe constitué par uue chaîne fermée.

Je rappelle en quelques mots ces travaux.

Si on traite de l'iodométhylate de codéine (iodométhylate de méthylmorphine) par une lessive de soude caustique, on le transforme en un hydrate d'ammonium quaternaire qui à 100° perd H^2O en donnant une ammoniaque tertiaire : la *méthocodéine*.

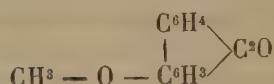


$$C^{17}H^{17}.O.(OH).(OCH^3).Az\langle{}^{CH^3}_{OH} = H^2O + C^{17}H^{16}.O.(OH).(OCH^3).Az.CH^3.$$

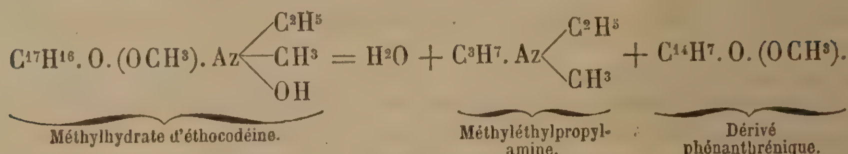
En partant de l'iodoéthylate de codéine, on arrive de la même façon à l'*éthocodéine*, $C^{17}H^{16}O(OH).(OCH^3).Az.C^2H^5$. Celle-ci est une base tertiaire qui peut encore fixer de l'iodure de méthyle, puis donner de l'hydrate correspondant à l'iodométhylate. Von Gerichten et Schrötter (4) ont pu arriver à dédoubler cet hydrate en une amine et un dérivé du phénanthrène auquel ils ont attribué la formule :

---

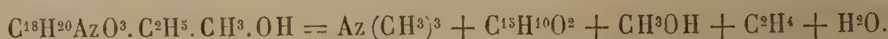
(1) *Comptes rendus*, t. 93, 591.
(2) *Ann. Chem. Pharm.*, t. 222, p. 223.
(3) *Berichte*, t. 15, p. 1484, 1279.
(4) *Berichte*, t. 15, p. 1488.



Ils ont donné de cette décomposition l'explication suivante :



S'appuyant sur l'analyse d'un chloroplatinate de la base, ils se croyaient en droit de la considérer comme de la méthyléthylpropylamine. Cette interprétation a été combattue par O. Hesse (1). D'après ce chimiste, le produit basique de la réaction serait de la triméthylamine.



Plus tard, O. Fischer et von Gerichten (2) ont aussi observé la formation de dérivés phénanthréniques dans la décomposition de la codéine et de la méthocodéine par l'anhydride acétique : ainsi, au moyen de la méthocodéine, ils ont obtenu le dérivé acétylé d'un oxyméthoxyphénanthrène à côté de produits basiques dont ils n'ont pas poursuivi l'étude.

Il m'a paru important de déterminer, avant tout, la nature de ces produits de décomposition basiques parce que la résolution de cette question devait décider si l'azote de la morphine est méthylé ou non.

En décomposant le méthylhydrate de méthocodéine par la chaleur, je n'ai obtenu comme produit basique que de la triméthylamine (3); *dans la décomposition de la méthocodéine par l'anhydride acétique, je n'ai rencontré que de la diméthylamine.*

Ces résultats sont d'accord avec l'observation déjà faite par différents chimistes (4), que si l'on rencontre de la méthylamine dans les produits de décomposition de la morphine, ce n'est qu'à la suite de réactions brutales qui provoquent une destruction complète de la molécule de l'alcaloïde.

De ces faits, on peut conclure que, *des trois atomes de carbone dont le mode de liaison est encore inconnu, l'un est relié à l'azote de la morphine à l'état de méthyle, et que, par suite, la morphine ne peut contenir de noyaux pyridiques.*

Je m'occuperai plus loin des deux autres atomes de carbone et je vais donner quelques détails sur les expériences dont je viens d'indiquer les résultats.

Décomposition du méthylhydrate de méthocodéine.— On a traité par l'oxyde d'argent la solution aqueuse de l'iodométhylate, puis évaporé la solution de méthylhydrate en la chauffant dans un ballon en communication avec un second récipient contenant de l'acide chlorhydrique. La liqueur s'est troublée en prenant une coloration foncée et elle a donné finalement un sirop épais. On a achevé la décomposition en chauffant à 160° au bain d'huile ; pendant cette opération, il s'est dégagé d'abondantes quantités d'un gaz basique. Enfin, on a fait passer un courant d'air pour chasser complètement la base dans l'acide chlorhydrique.

Le produit resté dans le ballon a été repris par l'éther et la solution éthérée agitée avec de l'acide sulfurique. Par évaporation, l'éther abandonna un sirop brun clair qui,

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. 222, p. 232.

(2) *Berichte*, t. 19, p. 792.

(3) Comme on l'a vu plus haut, la même observation a été faite par Hesse; mais il ne l'a appuyée d'aucune analyse.

(4) Wertheim, *Ann. Chem. Pharm.*, t. 73, p. 210. — Barthet et Weidel, *Monatsh. für Chem*, t. 4, p. 702. — Anderson, *Ann. Chem. Pharm.*, t. 77, p. 376.

au bout de quelques heures se prit en un magma de cristaux. Les cristaux purifiés par cristallisation dans l'alcool fondent à 65° et possèdent la composition $C^{15}H^{10}O^2$.

	Calculé pour $C^{15}H^{10}O^2$:	Trouvé :
C................................	81.08	80.77
H................................	4.50	4.77

Ils sont donc identiques avec le dérivé phénanthrénique déjà décrit par von Gerichten et Schrötter (1).

La solution chlorhydrique qui se trouvait dans le second ballon a abandonné par évaporation un chlorhydrate qui a été transformé moitié en aurate, moitié en chloroplatinate.

Ces deux sels ont pu être facilement identifiés aux sels correspondants de la triméthylamine, préparés dans cette intention.

L'aurate est très peu soluble dans l'eau froide. On peut le faire cristalliser dans l'eau bouillante. Il se décompose à 253°.

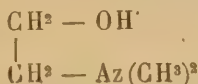
Le chloroplatinate cristallise en octaèdres non réguliers, très résistants, hygroscopiques, décomposables de 240° à 245°.

Décomposition de la méthocodéine par l'anhydride acétique. — On a chauffé à 160°-200° la méthocodéine avec cinq fois son poids d'anhydride acétique. Du produit de la réaction, on a pu isoler quatre combinaisons différentes :

1) *L'acétylméthyldioxyphénanthrène* fusible à 131°, déjà décrit par von Gerichten et O. Fischer (2).

2) Une base huileuse qui ne se solidifie pas, mais qui a pu être analysée sous forme de son iodométhylate cristallisé. Le point de fusion de ce sel ne s'accorde ni avec celui de l'iodométhylate de méthocodéine, ni avec celui de l'iodométhylate d'acétylméthocodéine; toutefois, les nombres donnés par l'analyse montrent sûrement que la base se rapproche beaucoup de la méthocodéine; c'est très probablement de la méthocodéine qui a échappé à l'action de l'anhydride acétique.

3) Une base huileuse, qui n'est autre que la β-oxyéthyldiméthylamine :



$$\begin{array}{l} CH^2 - OH \\ | \\ CH^2 - Az(CH^3)^2 \end{array}$$

et dont il sera question plus loin.

4) Enfin une base volatile qui a pu être facilement identifiée à la *diméthylamine*. Son chloroplatinate fond bien à 230°-231°.

En résumé, on voit que la décomposition de la méthocodéine donne de la méthylamine et celle du méthylhydrate de méthocodéine de la triméthylamine. Il est donc bien prouvé que des trois atomes de carbone, qui à côté du phénanthrène se trouvent dans la morphine, il en est un qui est relié, à l'état de méthyle, à l'azote de l'alcaloïde et il en résulte très probablement que, contrairement à ce qui était admis jusqu'à ce jour, la base ne contient pas de noyau pyridique.

En outre, le fait d'avoir obtenu l'oxyéthyldiméthylamine comme produit de décomposition de la méthocodéine montre la façon dont les deux derniers atomes de carbone de la morphine sont reliés à l'azote. Nous avons été ainsi conduit à chercher, à préparer en quantités convenables cette oxyéthyldiméthylamine et nous nous sommes arrêté au mode opératoire suivant :

On chauffe de 160° à 190° pendant trois ou quatre jours, la méthocodéine avec huit fois son poids d'anhydride acétique. On distille; il passe de l'anhydride acétique; quand le thermomètre atteint 150°, on ajoute de nouveau de l'anhydride acétique et on distille encore. L'oxyéthyldiméthylamine passe presque complètement sous forme

(1) *Berichte*, t. 15, p. 1487.
(2) *Berichte*, t. 19, p. 794.

de son dérivé acétylé avec l'anhydride acétique. La masse résiduelle est versée dans de l'acide chlorhydrique étendu ; on agite énergiquement ; il se précipite des flocons qu'on rassemble dans l'éther. Par évaporation du dissolvant, il reste une masse cristalline qu'on fait recristalliser dans l'alcool ; c'est l'acétylméthyldioxyphénanthrène. L'eau mère chlorhydrique de ce corps, traitée par la soude caustique, abandonne une base huileuse qui est soumise de nouveau au traitement à l'anhydride acétique. Tous les produits de distillation sont réunis ; on les dissout dans de l'eau bouillante, et la solution est évaporée avec un excès d'acide chlorhydrique, au bain-marie. Il reste du chlorhydrate d'oxyéthyldiméthylamine mélangé d'une petite quantité de chlorhydrate de diméthylamine.

Dans un essai quantitatif, on a pris 10 grammes de méthocodéine qu'on a chauffé à 160°-190° pendant 72 heures avec de l'anhydride acétique ; on a récupéré 6 grammes de la base. Les 4 autres grammes ont donné 3 gr. 2 d'acétylméthyldioxyphénanthrène et 1 gr. 5 de chlorhydrate d'oxyéthyldiméthylamine, soit pour les deux corps environ 90 pour 100 des quantités théoriques.

Il résulte de cela que la décomposition de l'acétylméthocodéine, qui se forme tout d'abord, en acétylméthyldioxyphénanthrène et en oxyéthyldiméthylamine se passe nettement suivant l'équation :



$$C^{21}H^{25}AzO^{4} = C^{17}H^{14}O^{2} + C^{4}H^{11}AzO.$$

Oxyéthyldiméthylamine. — Pour isoler la base de son chlorhydrate, on dissout celui-ci dans un peu d'eau et on le décompose par de la potasse caustique solide. Il se précipite une huile qu'on reprend par l'éther ; on sèche sur de l'oxyde de baryum et on distille. La base passe complètement entre 128° et 130° et elle présente toutes les propriétés de la *diméthyléthylalkine* de Ladenburg.

Analyse :	Trouvé :	Calculé pour $C^4H^{11}AzO$:	Trouvé par Ladenburg :
C.	53.01	53.93	51.66
H.	12.22	12.36	12.18
Az.	15.50	15.72	15.79

On voit, d'après l'analyse, que la base bien que séchée sur l'oxyde de baryum contenait encore un peu d'eau. Ladenburg n'est jamais arrivé, lui aussi, à obtenir la diméthyléthylalkine anhydre.

L'aurate cristallise dans l'eau en longs prismes minces qui, à l'analyse, ont donné des nombres concordant bien avec ceux calculés.

Si à la solution éthérée de la base on ajoute du chlorure d'acétyle, on précipite de l'acétyloxyéthyldiméthylamine sous forme de son chlorhydrate. On a préparé l'aurate de cette base acétylée et on l'a comparé à l'aurate de la base correspondante de Ladenburg. On les a trouvés identiques.

En raison du haut intérêt que présente, pour l'étude de la constitution de la morphine, l'obtention de l'oxyéthyldiméthylamine au moyen de la méthocodéine, j'ai enfin transformé la base en choline par l'action de l'iodure de méthyle. De cette façon, il ne pourra rester aucun doute sur son identité avec la diméthyléthylalkine.

L'iodure de méthyle agit très énergiquement sur l'oxyéthyldiméthylamine. Aussi est-il bon d'opérer la réaction sur les solutions des deux corps dans l'éther absolu. Dès qu'on mélange les deux solutions, il se produit immédiatement un trouble huileux ; au bout de quelques minutes d'agitation, on voit se précipiter l'iodhydrate de choline sous forme de flocons cristallins blancs neigeux.

	Calculé pour $C^5H^{14}AzOI_0$:	Trouvé :
I_0	55.1	55.0

L'iodhydrate a été transformé en chlorhydrate, puis celui-ci en aurate. Ce dernie

sel cristallise en aiguilles pointues. Il est complètement identique à l'aurate de choline préparé et décrit par von Bäyer (1).

Constitution de la morphine.

Des faits antérieurement connus et des résultats que nous venons de décrire, nous croyons pouvoir tirer les conclusions suivantes qui permettent d'établir une formule rationnelle pour la morphine :

1) La morphine est une base tertiaire ;

2) La morphine contient un méthyle relié à l'azote ;

3) Dans la méthocodéine, il y a deux méthyles reliés à l'azote. En conséquence on ne peut s'expliquer la transformation de la codéine en méthocodéine que par la rupture d'une chaîne fermée qui contient au nombre de ses termes l'azote de la morphine ;

4) Cette hypothèse est d'accord avec ce fait que, dans les mêmes circonstances, on peut ajouter à la méthocodéine deux atomes de brome de plus qu'à la codéine ;

5) La morphine contient un noyau phénanthrénique, qui, en raison de la teneur élevée en carbone de la morphine, doit être réduit en partie ;

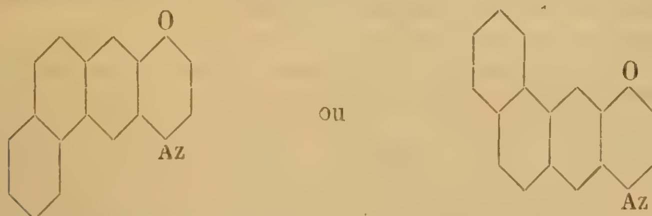
6) La méthocodéine traitée par l'anhydride acétique se décompose nettement en β-oxyéthyldiméthylamine et en un dérivé phénanthrénique. La liaison de ces éléments complexes doit être une liaison éthérée. Elle ne peut se faire que par l'oxygène de l'oxyéthyldiméthylamine ;

7) La morphine contient un hydroxyle phénolique, un hydroxyle alcoolique et un troisième oxygène indifférent qui est vraisemblablement celui qui sert de liaison ;

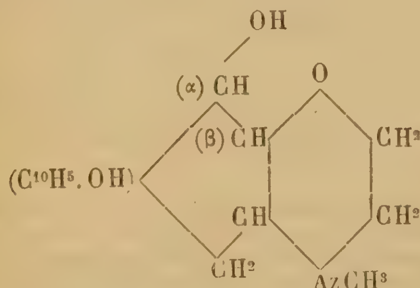
8) L'hydroxyle alcoolique de la morphine conserve son caractère dans la méthocodéine et n'apparaît comme hydroxyle phénolique qu'après la décomposition de la méthocodéine en acétylméthyldioxyphénantrène.

En s'appuyant sur ces conclusions, on peut se figurer très simplement la constitution de la morphine et s'expliquer les faits connus.

L'alcaloïde répondrait à un des schémas suivants :



Il reste aussi à déterminer la position des hydroxyles alcoolique et phénolique. L'hydroxyle alcoolique occupe une des deux places α ou β.



La morphine serait donc un dérivé de la série des oxazines (2).

---

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. 142, p. 322.

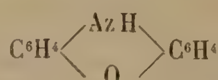
(2) La manière de voir de L. Knorr se trouve appuyée par un travail qu'ont publié récemment Shraup Wiegmann (*Monatshefte für Chemie*, t. 10, p. 101). Ces chimistes, en décomposant directement la mor-

SYNTHÈSES DANS LA SÉRIE DES OXAZINES

Par L. Knorr.

(*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 22, p. 2081.)

Sous le nom d'oxazines on désigne une série de matières colorantes (1) qui dérivent toutes du radical chromogène



radical que Bernthsen (2) a préparé il y a quelque temps en chauffant de l'oxyamidophénol avec de la pyrocatéchine et qu'il désigna alors sous le nom de phénazoxine.

O. Widman (3), dans son mémoire sur *la nomenclature des combinaisons qui contiennent des noyaux azotés*, propose pour ces corps les noms d'*oxazines* ou d'*azoxines* en leur appliquant la définition suivante : on entend par azoxine toute combinaison contenant une chaîne fermée à six termes comprenant un azote, un oxygène et quatre carbones réunis par huit liaisons. D'après cela, Widman distingue trois classes d'azoxines dérivant respectivement des trois radicaux :

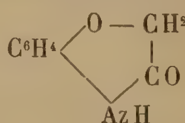




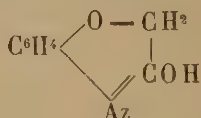


et il désigne ces trois classes sous les noms de pazoxines (paraazoxines), de mazoxines (métaazoxines) et de oazoxines (orthoazoxines). D'après ce mode de désignation, la *phénazoxine* de Bernthsen s'appellerait *diphénazoxine*.

Widman va plus loin et il me semble voir ici un peu d'exagération ; il comprend dans la classe des azoxines des corps plus compliqués, connus depuis longtemps, tels que l'anhydride de l'acide oxyamidophénylglycolique (4) :



auquel il donne la formule :



et le nom de *phénoxypazoxine* et l'acide méthylcumazonique (5) :

---

phine par les alcalis, ont obtenu de l'éthylméthylamine. On chauffe à 180° pendant quatre à six heures de la morphine avec 10 à 15 parties de potasse alcoolique à 20 pour 100. On obtient à côté d'un corps non basique $C^{17}H^{19}AzO^5$ (dioxymorphine?) une amine volatile C^3H^9Az. Cette base est complètement identique à l'éthylméthylamine préparée au moyen d'iodure de méthyle et d'éthylamine. On l'a aussi obtenue de la même façon en partant de la codéine. (*Note du traducteur.*)

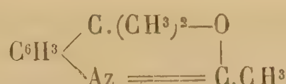
(1) Voir le tableau des matières colorantes organiques artificielles de Schultz et Julius, p. 68 et 69.

(2) *Berichte*, t. 20, p. 942.

(3) *Journal für prakt. Chemie*, 1886, t. 38, p. 197.

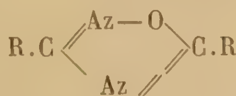
(4) Fritzche, *Journ. für pratk. Chemie*, t. 20, p. 288.

(5) Widman, *Berichte*, t. 16, p. 2577.



qu'il appelle *carboxyphénotriméthylmazoxine*.

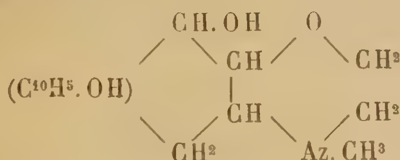
Nous n'emploierons pas ce terme d'*azoxine* à cause de la grande ressemblance qu'il a avec le nom des azoximes de Tiemann :



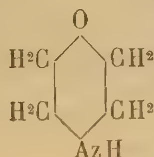
et nous adopterons celui d'oxazines.

Les oxazines ont acquis un certain intérêt depuis que mes études sur la morphine (1) ont démontré que cette base ainsi que d'autres alcaloïdes voisins de la morphine doivent être considérés comme des oxazines.

Les faits actuellement connus sur la morphine me paraissent s'expliquer aisément si on admet pour celle-ci la formule



formule qui amènerait à envisager l'alcaloïde comme un dérivé de la base hypothétique



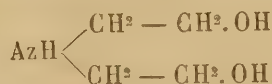
Cette base serait à l'oxazine la plus simple ce que la pipéridine est à la pyridine.

Je me suis proposé comme premier problème de démontrer par la synthèse que de semblables oxazines hydrogénées sont susceptibles d'exister ; j'apportais ainsi une preuve à ma manière d'envisager la constitution de la morphine.

Mes recherches dans ce sens m'ont permis d'obtenir cette base que j'appelais plus haut hypothétique, et je lui ai donné le nom de *morpholine*.

Comme je le montrerai plus loin, cette base se rapproche beaucoup par ses propriétés physiques et chimiques de la pipéridine. Malheureusement je ne l'ai obtenue jusqu'à présent qu'en quantités trop faibles pour pouvoir en faire l'objet d'une étude approfondie. Mais j'ai pu en préparer un certain nombre de dérivés.

La morpholine peut être considérée comme l'anhydride intérieur de la dioxydiéthylamine de Wurtz



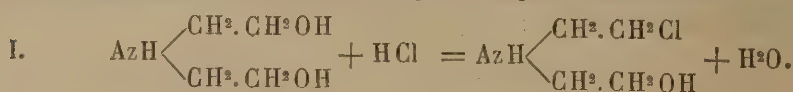
et l'on peut, en effet, la préparer au moyen de cette base.

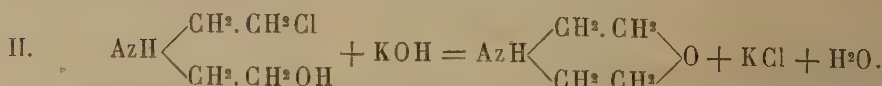
La dioxydiéthylamine offre peu de tendances à former un anhydride. Elle distille sans se décomposer et est difficilement attaquée par les agents de condensation. On arrive cependant à la transformer en morpholine en la chauffant en tubes à environ 160° avec de l'acide chlorhydrique et en chauffant ensuite le produit de la réaction avec un alcali

(1) *Berichte*, t. 22, p. 1113.

La morpholine se forme. On l'entraîne par la vapeur d'eau. Le produit de la distillation traité par l'acide chlorhydrique est évaporé et l'on obtient le chlorhydrate dont on extrait la base à l'état de pureté par les méthodes connues.

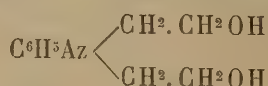
La transformation de la dioxyéthylamine en morpholine s'effectue évidemment en deux phases qu'on peut représenter par les équations suivantes :



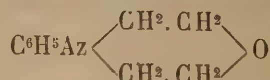


Il se forme d'abord la chlorhydrine de la dioxydiéthylamine qui, sous l'influence de l'alcali, donne la morpholine de la même façon que, dans des circonstances identiques, la chlorhydrine éthylénique se transforme en oxyde d'éthylène.

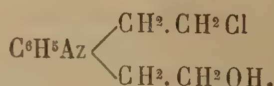
En raison des difficultés qu'offre l'isolation de la chlorhydrine de la dioxydiéthylamine, je n'ai pu vérifier expérimentalement les deux phases de la réaction; mais, comme je le ferai voir plus loin, j'ai pu faire cette vérification à l'occasion de la transformation de la dioxydiéthylaniline



en phénylmorpholine

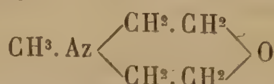


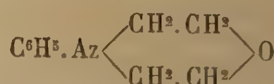
et, dans ce cas particulier, je suis arrivé à isoler le produit intermédiaire, la chlorhydrine



On peut donc affirmer, sans aucun doute, que la réaction se passe réellement dans le sens des deux équations écrites plus haut.

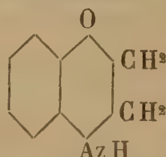
De la même façon que pour la morpholine, on obtient la méthylmorpholine et la phénylmorpholine



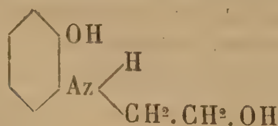


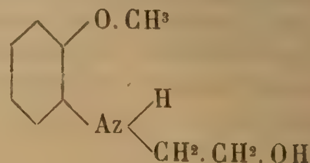
en partant de la dioxydiéthylméthylamine et de la dioxydiéthylaniline.

On arrive aussi à préparer la phénomorpholine



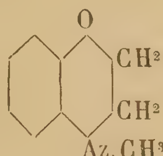
au moyen de l'oxéthylamidophénol ou mieux encore de l'oxéthylanisidine





La phénomorpholine est à l'hydroquinoléine ce que la morpholine est à la pipéridine, analogie qui se retrouve dans les propriétés physiques et chimiques de ces bases.

Des dérivés de la phénomorpholine, je n'ai jusqu'à présent préparé et étudié que la méthylphénomorpholine



On l'obtient avec un bon rendement au moyen de la méthylanisidine de Mühlhäuser (1).

Pour obtenir les bases alcooliques qui servent de matières premières dans la préparation des morpholines, je me suis servi de la méthode bien connue de Würtz, par exemple de l'action de la chlorhydrine éthylénique sur les amines; c'est, du reste, le procédé que Ladenburg a déjà suivi plusieurs fois pour l'obtention des alkines.

Dans le tableau suivant, nous avons réuni les différents termes intermédiaires qui conduisent des amines aux morpholines.

I. — *Synthèse de la méthylmorpholine.*

L'oxyéthylméthylamine constitue le premier terme de la série de corps qui conduisent de la méthylamine à la méthylmorpholine.

Morley (2) a déjà cherché à préparer cette base, il y a neuf ans, par l'action de la chlorhydrine éthylénique sur la méthylamine; mais il n'a obtenu que des résultats négatifs. Il n'a pu arriver qu'à observer la formation d'une petite quantité de dioxydiéthylméthylamine, base peu volatile dont il a préparé le chloroplatinate. La base qu'il cherchait, l'oxyéthylméthylamine avait certainement dû se volatiliser quand il avait chauffé le produit de sa réaction avec de l'oxyde d'argent.

Pour obtenir la base, j'ai employé le procédé suivant :

On chauffe à environ 110° pendant 12 à 24 heures une solution aqueuse de quantités équivalentes de méthylaniline et de chlorhydrine éthylénique. Le produit de la réaction est évaporé avec de l'acide chlorhydrique, et l'on distille sur de la potasse solide la solution concentrée. Il passe d'abord des quantités notables de méthylamine inaltérée (environ le 1/3 de la quantité employée), puis on obtient comme produit de la distillation une solution concentrée (à 30 pour 100 environ) d'oxyéthylméthylamine.

Le rendement en oxyéthylméthylamine s'élève en moyenne à 80 pour 100 de la quantité de méthylamine employée.

On précipite la base par la potasse caustique et on l'obtient alors sous forme d'une huile à odeur d'amine très prononcée, bouillant presque complètement entre 130 et 140°, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Comme il est extrêmement difficile de dessécher complètement la base, j'employai directement pour la préparation de la dioxydiéthylméthylamine la solution à 30 pour 100.

On l'a caractérisée en analysant l'aurate, corps très soluble dans l'eau qui cristallise en prismes fusibles à 110-120°. Pour préparer la dioxydiéthylamine, j'ai opéré comme il suit : on a chauffé à environ 120° pendant quelques heures des quantités équivalentes de chlorhydrine et d'oxyéthylméthylamine en solution aqueuse. Le produit de la réaction a été déchloré par de l'oxyde d'argent humide et, après filtration du chlorure d'argent, on a fractionné. Il est d'abord passé avec la vapeur d'eau une petite quantité

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. 207, p. 247.
(2) *Berichte*, t. 13, p. 222.

Méthylamine : $CH^3.Az<^{H}_{H}$	Aniline : $C^6H^5.Az<^{H}$	Orthoamidophénol : (noyau) OH, AzH^2	Orthoanisidine : (noyau) OCH^3, AzH^2	Méthylanisidine : (noyau) OCH^3, $Az<^{CH^3}_{H}$
Oxyéthylméthylamine : $CH^3.Az<^{CH^2.CH^2.OH}_{H}$	Oxyéthylaniline : $C^6H^5.Az<^{CH^2.CH^2.OH}_{H}$	Oxéthylorthoamidophénol : (noyau) OH, $Az<^{CH^2.CH^2.OH}_{H}$	Oxéthylanisidine : (noyau) $O.CH^3$, $Az<^{CH^2.CH^2.OH}_{H}$	Oxéthylméthylanisidine : (noyau) OCH^3, $Az<^{CH^2.CH^2.OH}_{CH^3}$
Dioxydiéthylméthylamine : $CH^3.Az<^{CH^2.CH^2.OH}_{CH^2.CH^2.OH}$	Dioxydiéthylaniline : $C^6H^5.Az<^{CH^2.CH^2.OH}_{CH^2.CH^2.OH}$			
Chloréthyloxyéthylméthylamine : $CH^3.Az<^{CH^2.CH^2.Cl}_{CH^2.CH^2.OH}$	Chloréthyloxyéthylaniline : $C^6H^5.Az<^{CH^2.CH^2.Cl}_{CH^2.CH^2.OH}$	Chloréthylorthoamidophénol : (noyau) OH, $Az<^{CH^2.CH^2.Cl}_{H}$		Chloréthylméthylamidophénol : (noyau) OH, $Az<^{CH^2.CH^2.Cl}_{CH^3}$
Méthylmorpholine : $CH^3.Az<^{CH^2.CH^2}_{CH^2.CH^2}>O$	Phénylmorpholine : $C^6H^5.Az<^{CH^2.CH^2}_{CH^2.CH^2}>O$	Phénomorpholine : (noyau) O, CH^2, CH^2, AzH		Méthylphénomorpholine : (noyau) O, CH^2, CH^2, $Az.CH^3$

d'oxyéthylméthylamine, puis de la dioxydiéthylméthylamine qui distillait entre 240 et 265° en formant une huile épaisse. Le rendement s'élevait à environ 125 pour 100 de la quantité d'oxyéthylméthylamine employée.

Une fraction de la base prise entre 250 et 255° a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Calculé pour $C^5H^{13}AzO^2$:	Trouvé : I	Trouvé : II
C	50.4	49.5	49.6 pour 100.
H	10.9	10.9	10.8 —
Az	11.8	11.8	»

La dioxydiéthylméthylamine constitue une huile épaisse très soluble dans l'eau, non entraînable par la vapeur d'eau. Son aurate et son chloroplatinate sont aussi très solubles dans l'eau. Ce dernier sel peut être obtenu cristallisé dans l'alcool étendu. C'est évidemment lui que Morley (1) a eu autrefois dans les mains.

Préparation de la 1-méthylmorpholine. — On a chauffé à 160° pendant 12 heures de la dioxydiéthylméthylamine avec de l'acide chlorhydrique fumant. Le produit de la réaction est d'abord soumis à la distillation à la vapeur d'eau pour le débarrasser des petites quantités du dichloréthane symétrique (P. E. 85°) qui se forme toujours comme produit secondaire. On obtient un liquide qu'on rend alcalin et d'où la vapeur d'eau entraîne rapidement la méthylmorpholine. On évapore le produit de la distillation avec de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient le chlorhydrate de la base sous forme d'une masse cristallisée très friable.

En distillant la solution aqueuse concentrée du chlorhydrate sur de la potasse caustique solide, on obtient une solution concentrée de la base qu'on précipite facilement et complètement au moyen de morceaux de potasse caustique.

Après dessiccation sur de la potasse, la base distille entièrement à 117° (cuvette du thermomètre plongée dans la vapeur). D'après l'analyse, elle est complètement sèche.

	Calculé pour $C^5H^{11}AzO$:	Trouvé :
C	59.4	59.2 pour 100.
H	10.9	11.1 —

Par ses propriétés physiques et chimiques, la base rappelle la méthylpipéridine.

La 1-méthylmorpholine (2) est miscible à l'eau, l'alcool et l'éther; elle se combine avec beaucoup d'énergie avec l'iodure de méthyle pour donner un iodométhylate qui cristallise bien.

Elle se distingue nettement des bases oxyéthylées, dont il était question plus haut, par la facilité avec laquelle on peut l'isoler complètement au moyen de morceaux de potasse caustique, et par ce fait qu'on peut la distiller sur du sodium sans la décomposer.

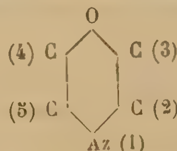
Le chlorhydrate de méthylmorpholine cristallise dans l'alcool absolu en longs prismes très hygroscopiques, fusibles à 205°.

Le chloroplatinate est très soluble dans l'eau et cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles qui se décomposent à 199°.

L'aurate est peu soluble dans l'eau; il en est de même, du reste, des aurates des oxy-

(1) *Berichte*, t. 13, p. 223.

(2) Nous désignerons les hydrogènes substituables des dérivés de la morpholine de la manière suivante :



éthylamines. Si l'on refroidit brusquement la solution aqueuse bouillante, il se dépose de petites aiguilles; mais si le refroidissement est lent, on obtient des prismes épais. Le sel fond à environ 183°.

II. — *Synthèse de la phénylmorpholine.*

Le premier terme de la série qui de l'aniline conduit à la phénylmorpholine est l'*oxyéthylaniline*.

Cette base a déjà été obtenue et bien étudiée il y a 16 ans par Demole (1) qui la préparait en chauffant de l'oxyde d'éthylène avec de l'aniline. On la prépare commodément de la façon suivante :

On chauffe à 110° pendant quelques heures à l'abri de l'air quantités équivalentes d'aniline et de chlorhydrine éthylénique. Le produit de la réaction constitue un sirop clair qui, en présence de l'air, se colore en jaune brun foncé. En traitant la masse par l'eau, on précipite des flocons d'une substance solide qui cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes fusibles à 162° et qui, d'après les chiffres donnés par l'analyse, doit être la diéthylène-dianiline d'Hoffmann.

	Calculé pour $C^{16}H^{18}Az^2$:	Trouvé :
C	80.7	80.6 pour 100.
H	7.6	7.8 —
Az	11.8	11.8 —

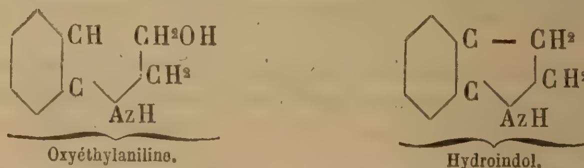
Après élimination de ce corps, on a une solution aqueuse qu'on précipite par une lessive de potasse caustique; elle abandonne alors un mélange de bases qui, soumis à la distillation fractionnée, fournit de l'aniline, de l'oxyéthylaniline et de la dioxydiéthylaniline dont le point d'ébullition est très élevé.

L'oxyéthylaniline, qui constitue la plus grande partie de ces bases, bout à 286°.

Analyse :	Calculé pour $C^8H^{11}AzO$:	Trouvé :
C	70.1	69.7 pour 100.
H	8.0	8.2 —

Une propriété caractéristique de ce corps c'est son énergie réductrice, fait que Demole avait déjà mis en lumière.

L'oxyéthylaniline ne diffère de l'hydroindol que par une molécule d'eau qu'elle a en plus.



Oxyéthylaniline. Hydroindol.

J'ai fait beaucoup d'essais pour arriver, au moyen d'agents de condensation, à transformer la base en hydroindol. J'ai toujours obtenu de petites quantités d'indol; mais les conditions de la réaction n'ont jamais été bien nettes.

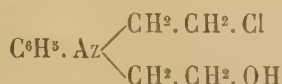
Dioxydiéthylaniline. — Pour préparer cette base, on chauffe à 110° pendant quelques heures quantités équivalentes d'oxyéthylaniline et de chlorhydrine éthylénique. Il en résulte un sirop épais d'où une lessive de soude caustique précipite de la dioxydiéthylaniline impure. En reprenant par l'éther, on peut facilement séparer la base de l'eau mère. On sèche alors la solution éthérée avec des morceaux de potasse caustique et la base se sépare complètement de la liqueur parce qu'elle est extrêmement peu soluble dans l'éther absolu.

La dioxydiéthylaniline distille à la pression ordinaire sans se décomposer sensible-

(1) *Berichte*, t. 6, p. 1024.

ment; son point d'ébullition (supérieur à 350°) est cependant si élevé qu'une purification par distillation fractionnée est très difficile et, pour arriver à la phénylmorpholine, on part du produit brut.

Préparation de la 1-phénylmorpholine. — On chauffe de 160 à 180° pendant quelques heures la dioxyéthylaniline avec de l'acide chlorhydrique fumant. On obtient comme produit une combinaison chlorée qu'on peut isoler facilement en précipitant la masse par une lessive de soude caustique froide et agitant ensuite avec de l'éther. Comme cette combinaison subit à la distillation une décomposition partielle, il n'a pas été possible jusqu'à présent de l'obtenir à l'état de pureté complète. Cependant, malgré cela, l'analyse donne des nombres qui se rapprochent de ceux exigés par la formule $C^{10}H^{14}AzO.Cl$; de sorte qu'il n'y a pas de doute à avoir qu'on se trouve en présence de la chlorhydrine de la dioxydiéthylaniline



En chauffant le corps avec une lessive de soude caustique ou en le chauffant simplement seul, on le transforme facilement, soit en phénylmorpholine dans le premier cas, soit en chlorhydrate de la base dans le second.

D'après cela, on peut suivre deux méthodes différentes pour obtenir la phénylmorpholine au moyen du produit intermédiaire chloré; pour suivre la première, on chauffe cette combinaison pendant une heure avec une lessive de soude caustique au réfrigérant à reflux, puis on distille la phénylmorpholine à la vapeur d'eau, on reprend par l'éther et l'on purifie par distillation. D'après la seconde méthode, on soumet directement la chlorhydrine à la distillation. On perçoit immédiatement l'odeur d'acide chlorhydrique et, entre 240 et 270°, le chlorhydrate de méthylmorpholine distille sous forme d'huile épaisse qui se prend par refroidissement. On fait cristalliser dans l'alcool, on lave les cristaux à l'éther et l'on a le chlorhydrate à l'état de pureté parfaite. De la solution du sel, on peut précipiter par la soude caustique la phénylmorpholine pure.

La phénylmorpholine bout à 270° et fond à 53°. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, facilement entraînable par la vapeur d'eau.

L'analyse conduit à la formule $C^{10}H^{13}AzO$.

	Calculé :	Trouvé :
Az...........	8.6	9.0 pour 100.

Analyse du chlorhydrate :

	Calculé pour $C^{10}H^{13}AzO.HCl$:	Trouvé :
C........................	60.15	60.1 pour 100.
H........................	7.00	7.4 —
Cl.......................	17.80	17.9 —

L'aurate de phénylmorpholine se précipite sous forme d'huile qui se prend en aiguilles. Il se décompose quand on le fait bouillir avec de l'eau.

III. — *Synthèse de la phénomorpholine.*

Oxyéthyl. o. amidophénol.— On chauffe pendant quelques heures à 150° avec de l'eau quantités équivalentes d'oxyamidophénol et de chlorhydrine éthylénique. Il en résulte une solution de couleur foncée qu'on sursature de carbonate de soude; on reprend par l'éther et, après évaporation du dissolvant, on a une huile qui distille en très grande partie entre 290 et 310° et qui est aussi soluble dans les acides que dans les alcalis. Elle constitue certainement l'oxyéthylamidophénol.

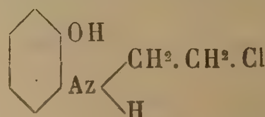
Cette combinaison est encore plus sensible aux influences oxydantes que ne l'est l'amidophénol. Elle se colore rapidement à l'air en brun foncé. On n'en a pas fait l'analyse. Mais on a effectué celle d'un de ses dérivés: l'oxyéthyl. o. anisidine.

Pour obtenir cette base, on chauffe en tube à 115-120° pendant 12 à 24 heures de l'o. anisidine avec la quantité équivalente de chlorhydrine éthylénique. Il en résulte une masse visqueuse parsemée de cristaux qu'on reprend par l'acide chlorhydrique, et l'on traite par la soude caustique. Les bases précipitées sont dissoutes dans l'éther, séchées avec de la potasse et soumises à la distillation fractionnée. Le thermomètre monte rapidement à 280°, puis lentement à 320°. Par plusieurs fractionnements, on obtient une base bouillant à 295° qui, d'après l'analyse, n'est autre que de l'oxyéthylanisidine pure.

	Calculé pour $C^9H^{13}AzO^2$:	Trouvé :
C	64.7	64.9 pour 100.
H	7.8	7.9 —
Az	8.4	8.5 —

L'oxyéthylanisidine fraîchement distillée est une huile incolore, épaisse, à consistance de glycérine; elle brunit peu à peu à l'air; elle est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans tous les autres dissolvants ordinaires. La base possède des propriétés extrêmement réductrices. Ainsi elle réduit, même à froid, la solution de chlorure d'or.

Préparation de la phénomorpholine. — On chauffe à 160° pendant quelques heures l'oxyéthyl. o. amidophénol ou son éther méthylique, l'oxyéthylanisidine avec de l'acide chlorhydrique fumant (1). On obtient une solution brun clair qui, dans les deux cas, contient une seule et même substance chlorée; on l'isole en reprenant par l'éther la solution neutralisée; en la chauffant, on la transforme en chlorhydrate de phénomorpholine; on fait alors bouillir avec de la soude caustique et la phénomorpholine distille. Il n'est pas douteux que la combinaison chlorée est du chloréthylamidophénol



Comme on vient de le voir, on obtient la phénomorpholine en faisant bouillir avec précaution au réfrigérant à reflux cette combinaison avec une lessive caustique; puis on distille la liqueur alcaline à la vapeur d'eau.

La phénomorpholine se condense en grosses gouttes huileuses; on l'isole facilement par l'éther et l'on purifie par distillation.

La phénomorpholine bout à 268° (thermomètre dans la vapeur); fraîchement distillée, elle se présente sous forme d'une huile incolore, très fluide, à odeur caractéristique; elle brunit rapidement à l'air. Par ses propriétés, notamment par sa sensibilité vis-à-vis des oxydants, elle rappelle la tétrahydroquinoléine dont elle se rapproche du reste aussi par sa constitution.

Analyse :	Calculé pour C^8H^9AzO :	Trouvé :
C	71.1	71.2 pour 100.
H	6.7	6.9 —
Az	10.4	10.3 —

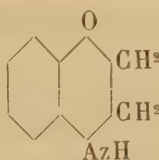
Le chlorhydrate de la base est très hygroscopique; il cristallise de sa solution dans l'alcool absolu en lamelles fusibles à 120°.

La nitrosamine de la phénomorpholine ressemble à la nitrosotétrahydroquinoléine. Elle présente d'une manière remarquable la réaction de Liebermann.

La phénomorpholine possède, sans nul doute, la constitution suivante:

---

(1) L'oxyéthylamidophénol brut se dissout en vert bleu dans l'acide chlorhydrique. Si l'acide est en excès, la coloration devient d'un beau bleu vif.



IV. — *Synthèse de la* 1-*méthylphénomorpholine* (1).

De même que la phénomorpholine peut s'obtenir en partant de l'aniside, de même la 1-méthylphénomorpholine peut se préparer au moyen de la méthylanisidine. La synthèse s'opère du reste, dans les deux cas, d'une façon identique. On peut donc se contenter ici de donner la description des produits sans donner de nouveaux détails sur les préparations.

Oxyéthylméthyl. o. anisidine. — Cette base bout à 290° (thermomètre dans la vapeur). Elle ressemble, à tous les points de vue, à l'oxyéthylaniline et à l'oxyéthylanisidine.

Analyse :	Calculé pour $C^{10}H^{15}AzO^2$:	Trouvé :
C	66.3	66.2 pour 100.
H	8.3	8.2 —
Az	7.7	8.2 —

L'acide chlorhydrique fumant transforme la base à 160° en une combinaison chlorée qui, portée à l'ébullition avec de la soude caustique, se transforme en méthylphénomorpholine.

1-*méthylphénomorpholine.* — Ce corps bout à 261° (thermomètre dans la vapeur). Il possède une odeur piquante qui rappelle celle des bases quinoléiques. Il est facilement entraînable par la vapeur d'eau; il se comporte à l'égard des agents oxydants de la même façon que la phénomorpholine. Le perchlorure de fer et l'acide nitreux colorent la solution chlorhydrique en rouge intense. Le chlorure d'or et le chlorure de platine sont réduits par la base. La méthylphénomorpholine se distingue de la phénomorpholine par la façon dont elle se comporte vis-à-vis de l'acide nitreux; en outre, sa solution aqueuse exposée à l'air prend immédiatement une coloration rose caractéristique.

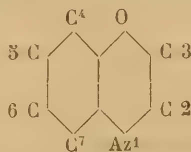
Analyse :	Calculé pour $C^9H^{11}AzO$:	Trouvé :
C	72.5	72.1 pour 100.
H	7.4	7.45 —
Az	9.4	9.4 —

Le chlorhydrate cristallise dans l'alcool absolu en petites lamelles quadrangulaires.

Les synthèses qui viennent d'être décrites seront soumises à différentes vérifications. Ainsi j'espère pouvoir remplacer la chlorhydrine éthylénique par le bromure, qui serait bien plus commode.

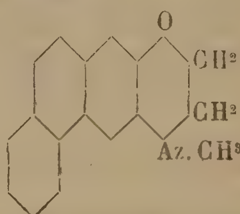
Je termine par une remarque; on sait que von Gerichten et Schrötter (2) ont obtenu en distillant la morphine sur de la poudre de zinc une base extrêmement oxydable, que, d'après la teneur en platine du chloroplatinate, ils sont disposés à prendre pour de la

(1) Dans les dérivés de la phénomorpholine, j'indique ainsi les restes substituants :



(2) *Ann. Chem. Pharm.*, t. 210, p. 399.

phénanthrènequinoléine. Il est bien possible que cette base ne soit autre chose que la morpholine du phénanthrène



En effet, on peut voir que la teneur en platine des chloroplatinates des deux bases est à très peu près la même.

	Calculé pour le chloroplatinate de phénanthrènequinoléine : $(C^{17}H^{11}Az. HCl)^2 PtCl^4$	Calculé pour le chloroplatinate de phénanthrènemorpholine : $(C^{17}H^{15}AzO. HCl)^2 PtCl^4$
Pt	22.4	21.4 pour 100.

Purification de l'acide sulfurique arsénifère.

Par le professeur KUPFFERSCHLAEGER.

Tous les chimistes savent que l'acide sulfurique du commerce peut contenir, comme corps étrangers, des acides azotique, hypoazotique, arsénique, sélénieux et fluorhydrique, et qu'il faut l'en priver, surtout de l'acide arsénique, avant de l'employer aux opérations chimiques.

Le sulfide hydrique seul est insuffisant pour cela, par la raison que, ne décomposant pas complètement l'acide *arsénique*, il ne peut précipiter la totalité de l'arsenic, tandis qu'il le peut, quand ce dernier existe à l'état d'acide.

Arsénieux. — C'est sur cette manière différente d'agir du sulfide hydrique que nous avons imaginé un procédé de purification de l'acide sulfurique arsénifère, que nous résumons comme il suit, afin de ne pas occuper trop de place (1).

Etendre de son poids d'eau distillée l'acide sulfurique impur, puis y faire passer un courant d'acide sulfureux lavé, afin de ramener les acides azotique et arsénique au degré en *eux* et de transformer le sélénieux en sulfure de sélénium insoluble, tout en augmentant ainsi la quantité d'acide sulfurique (le sulfureux devenant sulfurique).

Cela fait, y diriger un courant de sulfide hydrique lavé, à deux reprises et chaque fois jusqu'à refus, puis abandonner le vase fermé au repos à une douce chaleur, pour permettre aux sulfures d'arsenic, de séléninm et de plomb de se déposer.

Ensuite, introduire l'acide sulfurique éclairci dans une cornue de verre que l'on chauffe circulairement de haut en bas ; y adapter un récipient qu'on changera lorsqu'il contiendra à peu près le volume de l'eau employée à diluer l'acide sulfurique. Pas les moindres traces des corps étrangers, cités plus haut, ne resteront dans l'acide sulfurique ainsi traité.

L'acide sulfureux peut être produit en chauffant de la grenaille de cuivre pur avec de l'acide sulfurique pur ou en chauffant un mélange de fleur de soufre et de peroxyde manganique purs.

Ce procédé de purification est plus simple et moins coûteux que ceux qui emploient du sulfure barytique ou du sulfure sodique et de charrée de soude; ceux-ci prennent une partie de l'acide sulfurique pour se transformer en sulfate, ce qui est une perte ; en outre, la distillation est nécessaire pour obtenir l'acide sulfurique pur et suffisamment concentré.

(1) Le voir en détail dans le *Journal de pharmacie d'Anvers* de 1845.

THÉORIE NOUVELLE DE LA DOUBLE RÉFRACTION ELLIPTIQUE DU QUARTZ

Par M. G. QUESNEVILLE, docteur ès sciences.

DEUXIÈME PARTIE (*Suite et fin*) (1).

IX

LUMIÈRE CONVERGENTE POLARISÉE RECTILIGNEMENT, TRAVERSANT DEUX LAMES ÉGALES ET DE SIGNES CONTRAIRES.

Avant d'aborder ce dernier problème, nous allons rappeler la manière de Fresnel de traiter le phénomène de la polarisation rotatoire dans la lumière parallèle.

Le plan primitif de polarisation étant vertical et l'axe des x pris perpendiculairement à ce plan, on a :

$$x = \sin \omega t$$

qui se trouve, à l'entrée, remplacé par :

$$\xi_0 = \frac{1}{2} \sin \omega t \,, \qquad \xi'_0 = \frac{1}{2} \sin \omega t.$$

$$\eta_0 = \frac{1}{2} \cos \omega t \,, \qquad \eta'_0 = -\frac{1}{2} \cos \omega t.$$

Si le cristal est dextrogyre, avec les équations de condition :

(1) $$x = \xi_0 + \xi'_0 \,, \qquad 0 = \eta_0 + \eta'_0.$$

à la sortie on a, les rayons se propageant avec des vitesses inégales :

$$\xi = \frac{1}{2} \sin (\omega t - \delta) \,, \qquad \xi' = \frac{1}{2} \sin (\omega t - \gamma).$$

$$\eta = \frac{1}{2} \cos (\omega t - \delta) \,, \qquad \eta' = -\frac{1}{2} \cos (\omega t - \gamma).$$

La seconde hypothèse de Fresnel est qu'à la sortie une molécule d'éther (x_1, y_1) reçoit simultanément le mouvement vibratoire des rayons (ξ, η) et (ξ', η'). Ceci suppose évidemment, en premier lieu, que les deux rayons restent sensiblement superposés, et, en second lieu, que les équations de condition :

(2) $$x_1 = \xi + \xi' \,, \qquad y_1 = \eta + \eta'.$$

se trouvent vérifiées, quel que soit le temps.

Or ceci est moins évident, car on pourrait se demander si l'analyseur sans lequel on ne peut observer les phénomènes n'intervient pas réellement pour établir ces dernières relations et si les deux rayons n'arrivent pas polarisés circulairement à l'analyseur.

La seconde hypothèse de Fresnel, exprimée par les équations (2), nous indique donc qu'une molécule d'éther se trouve, à la sortie du cristal, soumise à la résultante de ces mouvements vibratoires, et, par suite, va prendre un mouvement oscillatoire auquel correspondra un seul rayon polarisé. Si, en effet, en se plaçant dans l'expérience du triprisme de Fresnel, on sépare les deux rayons circulaires, les relations (2) n'ont plus lieu. Donc, admettre l'existence de ces relations ou admettre à la sortie un seul rayon, c'est identiquement la même chose.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, juillet 1889 et septembre 1889.

Cela posé, supposons que nous nous placions dans le cas particulier sous l'incidence oblique, où $i=0$. Nous avons, aussi bien dans la théorie d'Airy que dans la nôtre, deux seuls rayons polarisés elliptiquement, savoir dans un cristal dextrogyre :

$$\xi=\frac{k'}{k+k'}\sin(0-\delta), \qquad \xi'=\frac{k_1}{k+k'}\sin(0-\gamma).$$

$$\eta=\frac{kk'}{k+k'}\cos(0-\delta), \qquad \eta'=-\frac{kk'}{k+k'}\cos(\theta-\gamma).$$

Or ces deux rayons elliptiques jouent le même rôle que les deux rayons circulaires de Fresnel. Ils restent sensiblement superposés à la sortie, puisqu'ils donnent lieu à des phénomènes d'interférence.

A l'entrée, ils satisfont aux équations de condition :

$$x=\xi_0+\xi'_0, \qquad 0=\eta_0+\eta'_0,$$

quel que soit le temps. Par conséquent, comme les deux rayons de Fresnel à la sortie, ils impriment à une molécule d'éther (x_1, y_1) un mouvement vibratoire :

$$(2\ bis) \qquad x_1=\xi+\xi', \qquad y_1=\eta+\eta',$$

lequel mouvement vibratoire sera caractérisé par *un* rayon polarisé.

Les équations (2 *bis*) sont donc la conséquence même de la superposition des deux rayons droit et gauche, comme dans la théorie de Fresnel. Or, si l'on admet la superposition et, par suite (2) dans la lumière parallèle, il est impossible de ne pas admettre la superposition et, par suite (2 *bis*) dans la lumière oblique, surtout lorsque l'on traite le problème dans l'hypothèse où l'on est toujours peu écarté de l'axe. Du reste, si l'on n'admettait pas la superposition, on n'observerait aucun des phénomènes (cercles quadratiques, spirales, etc.) consécutifs à cette superposition.

Airy, au contraire, dans ce dernier problème, a traité les deux rayons qui sont superposés à la sortie comme s'ils se propageaient *séparés et indépendants comme ils le sont dans le triprisme de Fresnel.*

Il semble ne pas avoir vu que les équations (2 *bis*) ont lieu, à la sortie, comme les équations (2) dans la lumière parallèle, que les choses se passent comme s'il n'existait qu'un seul rayon à la sortie polarisé elliptiquement, comme il n'existe qu'un rayon polarisé rectilignement dans la lumière parallèle. En effet, à la sortie, si l'on admet la superposition, il n'y a plus les rayons qui se sont propagés dans le cristal, mais la résultante de ces rayons, absolument comme sous l'incidence normale les deux rayons circulaires gauche et droit sont considérés comme n'existant plus, mais ayant engendré un mouvement vibratoire auquel correspond un rayon polarisé rectilignement.

Ayant un seul rayon polarisé à la sortie du premier cristal, il en résulte donc que l'on aurait seulement *deux seuls rayons elliptiques* dans le second cristal, dans la théorie d'Airy. *Mais, pour obtenir une solution,* il faut en avoir *quatre*. Est-ce pour cela que nous voyons Airy, convaincu de cette nécessité, ne plus songer à la superposition de ses deux rayons à la sortie, les traiter comme s'ils étaient indépendants, comme si les équations (2 *bis*) n'avaient pas lieu, et écrire :

« Le rayon polarisé rectilignement, qui tombe sur la première plaque, se divise en deux rayons polarisés elliptiquement et *chacun de ces deux rayons elliptiques se divise de nouveau en pénétrant dans la seconde plaque.* »

Ainsi, tous les phénomènes que l'on observe supposent la superposition et la dépendance des rayons à la sortie, sous l'incidence normale comme sous l'incidence oblique, et Airy, dans ce dernier problème, traite ces rayons comme s'ils étaient indépendants.

La nécessité de la relation (2 *bis*) à la sortie du premier cristal étant démontrée, la théorie d'Airy se trouve insuffisante. En effet, on n'obtient alors que deux rayons elliptiques droit et gauche dans sa théorie. Dans la nôtre, au contraire, on en obtient

quatre, dans la seconde plaque comme dans la première. Car, *le rayon* à la sortie du premier cristal étant représenté par les équations :

$$x_1 = \Sigma \xi , \qquad y_1 = \Sigma \eta ,$$

x_1 peut être considéré comme un rayon ordinaire, y_1 comme un rayon extraordinaire. Par conséquent, x_1 sera remplacé par un rayon elliptique droit et gauche ordinaire et y_1 par un rayon elliptique droit et gauche extraordinaire.

Les équations du mouvement à la sortie du cristal dextrogyre étant :

Rayons ordinaires.

1 $$\xi = \frac{k'}{k+k'} \cos i \sin(\theta - \delta) , \qquad \eta = \frac{k k'}{k+k'} \cos i \cos(\theta - \delta) ,$$

2 $$\xi' = \frac{k'}{k+k'} \cos i \sin(\theta - \gamma) . \qquad \eta' = -\frac{k k'}{k+k'} \cos i \cos(\theta - \gamma) .$$

Rayons extraordinaires :

3 $$\xi_1 = -\frac{1}{k+k'} \sin i \cos(\theta - \delta') , \qquad \eta_1 = \frac{k}{k+k'} \sin i \sin(\theta - \delta') ,$$

4 $$\xi'_1 = \frac{1}{k+k'} \sin i \cos(\theta - \gamma') . \qquad \eta'_1 = \frac{k'}{k+k'} \sin i \sin(\theta - \gamma') .$$

à la sortie nous aurons :

$$x_1 = \Sigma \xi , \qquad y_1 = \Sigma \eta .$$

Or :

$$(k+k')(\xi+\xi') = \cos i \left[k' \sin(\theta-\delta) + k \sin(\theta-\gamma)\right] = -\cos i \frac{(k-k')}{2}\left[\sin(\theta-\delta) - \sin(\theta-\gamma)\right] + \cos i \frac{(k+k')}{2}\left[\sin(\theta-\delta) + \sin(\theta-\gamma)\right]$$

$$(k+k')(\eta_1+\eta'_1) = \sin i \left[k \sin(\theta-\delta') + k' \sin(\theta-\gamma')\right] = +\sin i \frac{k-k'}{2}\left[\sin(\theta-\delta') - \sin(\theta-\gamma')\right] + \sin i \frac{k+k'}{2}\left[\sin(\theta-\delta') + \sin(\theta-\gamma')\right]$$

$$(k+k')(\xi_1+\xi'_1) = -\sin i \left[\cos(\theta-\delta') - \cos(\theta-\gamma')\right]$$

$$(k+k')(\eta+\eta') = k k' \cos i \left[\cos(\theta-\delta) - \cos(\theta-\gamma)\right]$$

Si l'on pose le cristal étant dextrogyre :

$$\frac{\gamma-\delta}{2} = R , \qquad \frac{\gamma'-\delta'}{2} = R' , \qquad \frac{\gamma+\delta}{2} = \Delta , \qquad \frac{\gamma'+\delta'}{2} = \Delta' .$$

et qu'on se rappelle que l'on a déjà fait :

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_0 , \qquad \Delta' = \Delta_1 - \Delta_0 .$$

d'où :

$$\cos(\theta-\Delta) = \cos(\theta-\Delta_1)\cos\Delta_0 + \sin(\theta-\Delta_1)\sin\Delta_0$$
$$\sin(\theta-\Delta) = \sin(\theta-\Delta_1)\cos\Delta_0 - \cos(\theta-\Delta_1)\sin\Delta_0$$
$$\cos(\theta-\Delta') = \cos(\theta-\Delta_1)\cos\Delta_0 - \sin(\theta-\Delta_1)\sin\Delta_0$$
$$\sin(\theta-\Delta') = \sin(\theta-\Delta_1)\cos\Delta_0 + \cos(\theta-\Delta_1)\sin\Delta_0 .$$

on aura, sachant que $R' = R$, d'après les expériences de Jamin :

$$\sin(\theta-\delta)-\sin(\theta-\gamma) = 2\sin R\cos(\theta-\Delta) = 2\sin R\left[\sin(\theta-\Delta_1)\sin\Delta_0+\cos(\theta-\Delta_1)\cos\Delta_0\right]$$

$$\sin(\theta-\delta)+\sin(\theta-\gamma) = 2\cos R\sin(\theta-\Delta) = 2\cos R\left[\sin(\theta-\Delta_1)\cos\Delta_0-\cos(\theta-\Delta_1)\sin\Delta_0\right]$$

$$\sin(\theta-\delta')-\sin(\theta-\gamma') = 2\sin R'\cos(\theta-\Delta') = -2\sin R\left[\sin(\theta-\Delta_1)\sin\Delta_0-\cos(\theta-\Delta_1)\cos\Delta_0\right]$$

$$\sin(\theta-\delta')+\sin(\theta-\gamma') = 2\cos R'\sin(\theta-\Delta') = 2\cos R\left[\sin(\theta-\Delta_1)\cos\Delta_0+\cos(\theta-\Delta_1)\sin\Delta_0\right]$$

$$\cos(\theta-\delta)-\cos(\theta-\gamma) = -2\sin R\sin(\theta-\Delta) = -2\sin R\left[\sin(\theta-\Delta_1)\cos\Delta_0-\cos(\theta-\Delta_1)\sin\Delta_0\right]$$

$$\cos(\theta-\delta)+\cos(\theta-\gamma) = 2\cos R\cos(\theta-\Delta) = 2\cos R\left[\sin(\theta-\Delta_1)\sin\Delta_0+\cos(\theta-\Delta_1)\cos\Delta_0\right]$$

$$\cos(\theta-\delta')-\cos(\theta-\gamma') = -2\sin R'\sin(\theta-\Delta') = -2\sin R\left[\sin(\theta-\Delta_1)\cos\Delta_0+\cos(\theta-\Delta_1)\sin\Delta_0\right]$$

$$\cos(\theta-\delta')+\cos(\theta-\gamma') = 2\cos R'\cos(\theta-\Delta') = -2\cos R\left[\sin(\theta-\Delta_1)\sin\Delta_0-\cos(\theta-\Delta_1)\cos\Delta_0\right]$$

En divisant par $k+k'$ et remplaçant k par $\frac{1}{k'}$ (k' compris entre 1 et 0 pour le quartz), on aura :

$$x_1 = \Sigma\xi = \sin(\theta-\Delta_1)\left\{-\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\sin\Delta_0\cos i+\frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\cos\Delta_0\sin i+\cos R\cos\Delta_0\cos i\right\}$$
$$+\cos(\theta-\Delta_1)\left\{-\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\cos\Delta_0\cos i+\frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\sin\Delta_0\sin i-\cos R\sin\Delta_0\cos i\right\}$$

$$y_1 = \Sigma\eta = \cos(\theta-\Delta_1)\left\{\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\cos\Delta_0\sin i+\frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\sin\Delta_0\cos i+\cos R\sin\Delta_0\sin i\right\}$$
$$-\sin(\theta-\Delta_1)\left\{\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\sin\Delta_0\sin i+\frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\cos\Delta_0\cos i-\cos R\cos\Delta_0\sin i\right\}$$

d'où, en faisant :

$$M = -\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\sin\Delta_0\cos i+\frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\cos\Delta_0\sin i+\cos R\cos\Delta_0\cos i$$

$$N = -\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\cos\Delta_0\cos i+\frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\sin\Delta_0\sin i-\cos R\sin\Delta_0\cos i$$

$$M' = \frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\cos\Delta_0\sin i+\frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\sin\Delta_0\cos i+\cos R\sin\Delta_0\sin i$$

$$N' = \frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\sin\Delta_0\sin i+\frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\cos\Delta_0\cos i-\cos R\cos\Delta_0\sin i$$

on aura :

$$x_1 = M\sin(\theta-\Delta_1)+N\cos(\theta-\Delta_1)$$
$$y_1 = M'\cos(\theta-\Delta_1)-N'\sin(\theta-\Delta_1)$$

pour la résultante de tous les mouvements vibratoires superposés à la sortie du premier cristal.

L'exactitude des valeurs précédentes peut se vérifier dans différents cas :

1° Le cristal perd son pouvoir rotatoire : $\gamma=\delta$, $\gamma'=\delta'$, d'où $R=0$. Alors :

$$x_1 = \cos i\left(\cos\Delta_0\sin(\theta-\Delta_1)-\sin\Delta_0\cos(\theta-\Delta_1)\right) = \cos i\sin(\theta-\Delta)$$
$$y_1 = \sin i\left(\sin\Delta_0\cos(\theta-\Delta_1)+\cos\Delta_0\sin(\theta-\Delta_1)\right) = \sin i\sin(\theta-\Delta')$$

Dans ce cas, en effet, le quartz ne possède plus que la double réfraction indiquée par ces dernières formules.

2° On examine ce qui se passe à la périphérie $k' = 0$, où les propriétés rotatoires du quartz disparaissent aussi. On a alors :

$$M = \cos i \cos (R + \Delta_0) \ , \qquad N = -\cos i \sin (R + \Delta_0)$$
$$M' = \sin i \sin (R + \Delta_0) \ , \qquad N' = -\sin i \cos (R + \Delta_0)$$

et :

$$x_1 = \cos i \left[\cos (R + \Delta_0) \sin (\theta - \Delta_1) - \sin (R + \Delta_0) \cos (\theta - \Delta_1)\right] = \cos i \sin \left(\theta - (\Delta + R)\right)$$
$$y_1 = \sin i \left[\sin (R + \Delta_0) \cos (\theta - \Delta_1) + \cos (R + \Delta_0) \sin (\theta - \Delta_1)\right] = \sin i \sin \left(\theta - (\Delta' + R)\right)$$

même résultat que précédemment, $\Delta + R$, $\Delta' + R$ représentant les chemins de rayons ordinaire et extraordinaire pour l'inclinaison $k' = 0$.

3° Dans l'azimuth i, on prend parmi tous les rayons incidents celui qui coïncide avec la normale :

$$k' = 1 \ , \ \Delta_0 = 0 \ , \ \Delta_1 = \Delta = \frac{\gamma + \delta}{2}$$

d'où :

$$M = \cos (R - i) \ , \ N = 0$$
$$M' = 0 \ , \qquad N' = \sin (R - i)$$

et :

$$x_1 = \cos (R - i) \sin \left(\theta - \frac{\gamma + \delta}{2}\right)$$
$$y_1 = -\sin (R - i) \sin \left(\theta - \frac{\gamma + \delta}{2}\right)$$

L'axe x_1 faisant un angle i avec l'axe de x perpendiculaire au plan primitif de polarisation, on a :

$$x = x_1 \cos i + y_1 \sin i = \cos R \sin \left(\theta - \frac{\gamma - \delta}{2}\right)$$
$$y = y_1 \cos i - x_1 \sin i = -\sin R \sin \left(\theta - \frac{\gamma + \delta}{2}\right)$$

ce qui montre que le mouvement vibratoire du point s'effectue au-dessous de l'axe x pris horizontalement et, par suite, que le plan primitif de polarisation a tourné d'un angle :

$$R = \frac{\gamma - \delta}{2} \text{ à droite de la verticale.}$$

On retrouve donc ainsi les propriétés connues sous l'incidence normale.

Donc, de même que sous l'incidence normale, la superposition des rayons circulaires droit et gauche a conduit Fresnel à admettre que les choses se passaient comme si la résultante des mouvements vibratoires redonnait à la sortie un rayon polarisé rectilignement.

$$x = \cos R \sin (\theta - \Delta)$$
$$y = -\sin R \sin (\theta - \Delta) .$$

De même, sous l'incidence oblique, l'hypothèse de la superposition de tous les mouvements vibratoires conduit à admettre que la résultante de ceux-ci est représentée, à la sortie du premier cristal, par les équations, en faisant $\theta - \Delta_1 = \theta_1$:

$$(1) \qquad x_1 = M \sin \theta_1 + N \cos \theta_1$$
$$y_1 = M' \cos \theta_1 - N' \sin \theta_1$$

correspondant à *un rayon* polarisé elliptiquement, lequel devient polarisé rectilignement sous l'incidence normale, comme nous venons de le voir.

Au contraire, Airy semble ne pas avoir vu que la superposition admise par lui conduisait nécessairement à un mouvement vibratoire correspondant à un rayon unique (x_1, y_1) à la sortie du premier cristal. Dans sa théorie, il devait le remplacer par deux rayons elliptiques gauche et droit à l'entrée dans le second cristal.

Dans notre théorie, nous le remplaçons par nos quatre rayons elliptiques habituels, le cristal étant lévogyre (la figure ayant été déjà donnée, qui convient au premier cristal dextrogyre).

Rayons ordinaires.

$$1 \quad \begin{cases} (\xi) = m \sin \theta_1 \\ (\eta) = -k\, m \cos \theta_1 \end{cases} \qquad 2 \quad \begin{cases} (\xi') = n \sin \theta_1 \\ (\eta') = k'\, n \cos \theta_1 \end{cases}$$

Rayons extraordinaires.

$$3 \quad \begin{cases} (\xi_1) = m' \cos \theta_1 \\ (\eta') = k\, m' \sin \theta_1 \end{cases} \qquad 4 \quad \begin{cases} (\xi'_1) = -n' \cos \theta_1 \\ (\eta'_1) = k'\, n' \sin \theta_1 \end{cases}$$

Avec les équations de condition :

$$x_1 = \Sigma(\xi), \qquad y_1 = \Sigma(\eta)$$

qui, devant avoir lieu quel que soit le temps, donneront :

$$k\,\mathrm{M} + \mathrm{M}' = (k + k')\, n, \qquad k\,\mathrm{N} + \mathrm{N}' = -(k + k')\, n'$$

$$k'\mathrm{M} - \mathrm{M}' = (k + k')\, m, \qquad k'\mathrm{N} - \mathrm{N}' = (k + k')\, m'.$$

Par suite, les équations à la sortie du second cristal seront, sachant que $k\,k' = 1$:

$$1 \quad \begin{cases} (\xi) = \dfrac{k'\,\mathrm{M} - \mathrm{M}'}{k + k'} \sin(\theta_1 - \gamma) \\ (\eta) = \dfrac{k\,\mathrm{M}' - \mathrm{M}}{k + k'} \cos(\theta_1 - \gamma) \end{cases} \qquad 2 \quad \begin{cases} (\xi') = \dfrac{k\,\mathrm{M} + \mathrm{M}'}{k + k'} \sin(\theta_1 - \delta) \\ (\eta') = \dfrac{k'\,\mathrm{M}' + \mathrm{M}}{k + k'} \cos(\theta_1 - \delta) \end{cases}$$

$$3 \quad \begin{cases} (\xi_1) = \dfrac{k'\,\mathrm{N} - \mathrm{N}'}{k + k'} \cos(\theta_1 - \gamma') \\ (\eta_1) = -\dfrac{k\,\mathrm{N}' - \mathrm{N}}{k + k'} \sin(\theta_1 - \gamma') \end{cases} \qquad 4 \quad \begin{cases} (\xi'_1) = \dfrac{k\,\mathrm{N} + \mathrm{N}'}{k + k'} \cos(\theta_1 - \delta') \\ (\eta'_1) = -\dfrac{k'\,\mathrm{N}' + \mathrm{N}}{k + k'} \sin(\theta_1 - \delta') \end{cases}$$

qui satisfont à l'entrée aux équations (1), comme il est facile de le vérifier en faisant γ, δ, γ', δ', égales à zéro.

L'on reçoit ces rayons sur un analyseur dont la section principale $(o\,y'_1)$ fait un angle s à droite de la verticale, c'est-à-dire du plan primitif de polarisation; on aura, en cherchant l'intensité de l'image extraordinaire, suivant la section principale $(o\,y'_1)$ de cet analyseur :

$$y'_1 = \cos(i - s)\, \Sigma(\eta) - \sin(i - s)\, \Sigma(\xi)$$

ou, en prenant s dans le plan primitif de polarisation, savoir $s = o$ pour simplifier :

$$y'_1 = \cos i\, \Sigma(\eta) - \sin i\, \Sigma(\xi).$$

Or :

$$-(k + k')(\xi + \xi') \sin i = -\mathrm{M} \sin i \left[k' \sin(\theta_1 - \gamma) + k \sin(\theta_1 - \delta)\right]$$
$$+ \mathrm{M}' \sin i \left[\sin(\theta_1 - \gamma) - \sin(\theta_1 - \delta)\right]$$

$$+(k + k')(\eta_1 + \eta'_1) \cos i = -\mathrm{N}' \cos i \left[k \sin(\theta_1 - \gamma') + k' \sin(\theta_1 - \delta')\right]$$
$$+ \mathrm{N} \cos i \left[\sin(\theta_1 - \gamma') - \sin(\theta_1 - \delta')\right]$$

$$-(k + k')(\xi_1 + \xi'_1) \sin i = -\mathrm{N} \sin i \left[k' \cos(\theta_1 - \gamma') + k \cos(\theta_1 - \delta')\right]$$
$$+ \mathrm{N}' \sin i \left[\cos(\theta_1 - \gamma') - \cos(\theta_1 - \delta')\right]$$

$$+(k+k')(\eta+\eta')\cos i = +M'\cos i\left[k\cos(\theta_1-\gamma)+k'\cos(\theta_1-\delta)\right]$$
$$-M\cos i\left[\cos(\theta_1-\gamma)-\cos(\theta_1-\delta)\right]$$

$$2\left[k'\sin(\theta_1-\gamma)+k\sin(\theta_1-\delta)\right] = -(k-k')\left[\sin(\theta_1-\gamma)-\sin(\theta_1-\delta)\right]$$
$$+(k+k')\left[\sin(\theta_1-\gamma)+\sin(\theta_1-\delta)\right]$$

$$2\left[k\sin(\theta_1-\gamma')+k'\sin(\theta_1-\delta')\right] = +(k-k')\left[\sin(\theta_1-\gamma')-\sin(\theta_1-\delta')\right]$$
$$+(k+k')\left[\sin(\theta_1-\gamma')-\sin(\theta_1-\delta')\right]$$

$$2\left[k'\cos(\theta_1-\gamma')+k\cos(\theta_1-\delta')\right] = -(k-k')\left[\cos(\theta_1-\gamma')-\cos(\theta_1-\delta')\right]$$
$$+(k+k')\left[\cos(\theta_1-\gamma')+\cos(\theta_1-\delta')\right]$$

$$2\left[k\cos(\theta_1-\gamma)+k'\cos(\theta_1-\delta)\right] = +(k-k')\left[\cos(\theta_1-\gamma)-\cos(\theta_1-\delta)\right]$$
$$+(k+k')\left[\cos(\theta_1-\gamma)+\cos(\theta_1-\delta)\right]$$

Par suite :

$$-(k+k')(\xi+\xi')\sin i = +\left(\frac{k-k'}{2}M+M'\right)\sin i\left[\sin(\theta_1-\gamma)-\sin(\theta_1-\delta)\right]$$
$$-\frac{k+k'}{2}M\sin i\left[\sin(\theta_1-\gamma)+\sin(\theta_1-\delta)\right]$$

$$+(k+k')(\eta_1+\eta'_1)\cos i = -\left(\frac{k-k'}{2}N'-N\right)\cos i\left[\sin(\theta_1-\gamma')-\sin(\theta_1-\delta')\right]$$
$$-\frac{k+k'}{2}N'\cos i\left[\sin(\theta_1-\gamma')+\sin(\theta_1-\delta')\right]$$

$$-(k+k')(\xi_1+\xi'_1)\sin i = +\left(\frac{k-k'}{2}N+N'\right)\sin i\left[\cos(\theta_1-\gamma')-\cos(\theta_1-\delta')\right]$$
$$-\frac{k+k'}{2}N\sin i\left[\cos(\theta_1-\gamma')+\cos(\theta_1-\delta')\right]$$

$$+(k+k')(\eta+\eta')\cos i = +\left(\frac{k-k'}{2}M'-M\right)\cos i\left[\cos(\theta_1-\gamma)-\cos(\theta_1-\delta)\right]$$
$$+\frac{k+k'}{2}M'\cos i\left[\cos(\theta_1-\gamma)+\cos(\theta_1-\delta)\right]$$

Les valeurs des quantités entre crochets se déduiront facilement de celles qui ont été données précédemment en changeant dans celles-ci θ en θ_1. Si donc on substitue ces valeurs, que l'on remplace k par $\frac{1}{k'}$ et qu'on divise par $k+k'$, on aura :

$$-y'_1 = \sin(\theta_1-\Delta_1)\left\{\begin{array}{l}
+\dfrac{1-k'^2}{1+k'^2}\Big\{M\sin i\sin R\sin\Delta_0+N'\cos i\sin R\sin\Delta_0 \\
\qquad -N\sin i\sin R\cos\Delta_0-M'\cos i\sin R\cos\Delta_0\Big\} \\
+\dfrac{2k'}{1+k'^2}\Big\{M'\sin i\sin R\sin\Delta_0-N\cos i\sin R\sin\Delta_0 \\
\qquad -N'\sin i\sin R\cos\Delta_0+M\cos i\sin R\cos\Delta_0\Big\} \\
+\qquad\Big(M\sin i\cos R\cos\Delta_0+N'\cos i\cos R\cos\Delta_0 \\
\qquad +N\sin i\cos R\sin\Delta_0-M'\cos i\cos R\sin\Delta_0\Big)
\end{array}\right.$$

$$
+\cos(\theta_1-\Delta_1)\left\{\begin{array}{l}
+\dfrac{1-k'^2}{1+k'^2}\Big\{\mathrm{M}\sin i\sin \mathrm{R}\cos\Delta_0-\mathrm{N}'\cos i\sin\mathrm{R}\cos\Delta_0 \\
\qquad -\mathrm{N}\sin i\sin\mathrm{R}\sin\Delta_0+\mathrm{M}'\cos i\sin\mathrm{R}\sin\Delta_0\Big\} \\
+\dfrac{2k'}{1+k'^2}\Big\{\mathrm{M}'\sin i\sin\mathrm{R}\cos\Delta_0+\mathrm{N}\cos i\sin\mathrm{R}\cos\Delta_0 \\
\qquad -\mathrm{N}'\sin i\sin\mathrm{R}\sin\Delta_0-\mathrm{M}\cos i\sin\mathrm{R}\sin\Delta_0\Big\} \\
+\qquad\Big(-\mathrm{M}\sin i\cos\mathrm{R}\sin\Delta_0+\mathrm{N}'\cos i\cos\mathrm{R}\sin\Delta_0 \\
\qquad +\mathrm{N}\sin i\cos\mathrm{R}\cos\Delta_0-\mathrm{M}'\cos i\cos\mathrm{R}\cos\Delta_0\Big)
\end{array}\right.
$$

savoir :

$$
-y'_1=\sin(\theta_1-\Delta_1)\left\{\begin{array}{l}
+\dfrac{1-k'^2}{1+k'^2}\Big[(\mathrm{M}'\sin i+\mathrm{N}'\cos i)\sin\Delta_0-(\mathrm{N}\sin i+\mathrm{M}'\cos i)\cos\Delta_0\Big]_1\sin\mathrm{R} \\
+\dfrac{2k'}{1+k'^2}\Big[(\mathrm{M}'\sin i-\mathrm{N}\cos i)\sin\Delta_0-(\mathrm{N}'\sin i-\mathrm{M}\cos i)\cos\Delta_0\Big]_2\sin\mathrm{R} \\
+\qquad\Big[(\mathrm{M}\sin i+\mathrm{N}'\cos i)\cos\Delta_0-(\mathrm{N}\sin i+\mathrm{M}'\cos i)\sin\Delta_0\Big]_3\cos\mathrm{R}
\end{array}\right\}
$$

$$
+\cos(\theta_1-\Delta_0)\left\{\begin{array}{l}
+\dfrac{1-k'^2}{1+k'^2}\Big[(\mathrm{M}\sin i-\mathrm{N}'\cos i)\cos\Delta_0-(\mathrm{N}\sin i-\mathrm{M}'\cos i)\sin\Delta_0\Big]_4\sin\mathrm{R} \\
+\dfrac{2k'}{1+k'^2}\Big[(\mathrm{M}'\sin i+\mathrm{N}\cos i)\cos\Delta_0-(\mathrm{N}'\sin i+\mathrm{M}\cos i)\sin\Delta_0\Big]_5\sin\mathrm{R} \\
-\qquad\Big[(\mathrm{M}\sin i-\mathrm{N}'\cos i)\sin\Delta_0-(\mathrm{N}\sin i-\mathrm{M}'\cos i)\cos\Delta_0\Big]_6\cos\mathrm{R}
\end{array}\right\}
$$

Si l'on se reporte aux valeurs de M, N, M', N', on voit que :

$$\mathrm{M}\sin i+\mathrm{N}'\cos i=\frac{2k'}{1+k'^2}\sin\mathrm{R}\cos\Delta_0$$

$$\mathrm{N}\sin i+\mathrm{M}'\cos i=\frac{2k'}{1+k'^2}\sin\mathrm{R}\sin\Delta_0$$

$$\mathrm{M}'\sin i-\mathrm{N}\cos i=\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin\mathrm{R}\cos\Delta_0+\cos\mathrm{R}\sin\Delta_0$$

$$\mathrm{N}'\sin i-\mathrm{M}\cos i=\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin\mathrm{R}\sin\Delta_0-\cos\mathrm{R}\cos\Delta_0$$

$$\mathrm{M}\sin i-\mathrm{N}'\cos i=-2\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin\mathrm{R}\sin\Delta_0\sin i\cos i-\frac{2k'}{1+k'^2}\sin\mathrm{R}\cos\Delta_0(\cos^2 i-\sin^2 i)$$
$$+2\cos\mathrm{R}\cos\Delta_0\sin i\cos i$$

$$\mathrm{N}\sin i-\mathrm{M}'\cos i=-2\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin\mathrm{R}\cos\Delta_0\sin i\cos i-\frac{2k'}{1+k'^2}\sin\mathrm{R}\sin\Delta_0(\cos^2 i-\sin^2 i)$$
$$-2\cos\mathrm{R}\sin\Delta_0\sin i\cos i$$

$$\mathrm{M}'\sin i+\mathrm{N}\cos i=-\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin\mathrm{R}\cos\Delta_0(\cos^2 i-\sin^2 i)+2\frac{2k'}{1+k'^2}\sin\mathrm{R}\sin\Delta_0\sin i\cos i$$
$$-\cos\mathrm{R}\sin\Delta_0(\cos^2 i-\sin^2 i)$$

$$\mathrm{N}'\sin i+\mathrm{M}\cos i=-\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin\mathrm{R}\sin\Delta_0(\cos^2 i-\sin^2 i)+2\frac{2k'}{1+k'^2}\sin\mathrm{R}\cos\Delta_0\sin i\cos i$$
$$+\cos\mathrm{R}\cos\Delta_0(\cos^2 i-\sin^2 i)$$

Par suite, on aura, pour les différents crochets, les valeurs suivantes :

$$\Big[\quad\Big]_1 = 0$$

$$\Big[\quad\Big]_2 = \cos R$$

$$\Big[\quad\Big]_3 = \frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\,(\cos^2\Delta_0 - \sin^2\Delta_0)$$

$$\Big[\quad\Big]_4 = 2\cos R\sin i\cos i - \frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\,(\cos^2\Delta_0 - \sin^2\Delta_0)(\cos^2 i - \sin^2 i)$$

$$\Big[\quad\Big]_5 = -\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\,(\cos^2\Delta_0 - \sin^2\Delta_0)(\cos^2 i - \sin^2 i) - 2\cos R\sin\Delta_0\cos\Delta_0(\cos^2 i - \sin i)$$

$$\Big[\quad\Big]_6 = 2\,\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\,(\cos^2\Delta_0 - \sin^2\Delta_0)\sin i\cos i + 4\cos R\sin\Delta_0\cos\Delta_0\sin i\cos i$$

Si l'on désigne par A l'accolade de $\sin(\theta_1 - \Delta_1)$ et par B celle de $\cos(\theta_1 - \Delta_1)$, on aura :

$$-y'_1 = A\sin(\theta_1 - \Delta_1) + B\cos(\theta_1 - \Delta_1)$$

sachant que :

$$A = \frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\cos R + \frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\cos R\cos 2\Delta_0 = \frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\cos R\,(1+\cos 2\Delta_0)$$

$$\begin{aligned} B = {} & \frac{1-k'^2}{1+k'^2}\left[\sin R\cos R\sin 2i - \frac{2k'}{1+k'^2}\sin^2 R\cos 2i\cos 2\Delta_0\right] \\ & - \frac{2k'}{1+k'^2}\left[\frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin^2 R\cos 2i\cos 2\Delta_0 + \sin R\cos R\cos 2i\sin 2\Delta_0\right] \\ & - \frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\cos R\sin 2i\cos 2\Delta_0 - \cos^2 R\sin 2i\sin 2\Delta_0 \\ = {} & \frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\left\{\left(\cos R\sin 2i - \frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\cos 2i\cos 2\Delta_0\right)\right\} \\ & - \left(\cos R\sin 2i + \frac{2k'}{1+k'^2}\sin R\cos 2i\right)\left(\cos R\sin 2\Delta_0 + \frac{1-k'^2}{1+k'^2}\sin R\cos 2\Delta_0\right) \end{aligned}$$

L'intensité lumineuse sera :

$$E = A^2 + B^2 .$$

Nous allons déterminer cette intensité sur la plage centrale et à la périphérie suivant la méthode habituelle.

Plage centrale (k' voisin de 1).

Dans ce cas, on a :

$$A = \sin R\cos R\,(1+\cos 2\Delta_0) + \frac{1-k'^2}{1+k'^2}f_1$$

$$B = -(\cos R\sin 2i + \sin R\cos 2i)\cos R\sin 2\Delta_0 + \frac{1-k'^2}{1+k'^2}f_2$$

Par suite, l'intensité lumineuse sera :

$$E = 4\cos^2 R\cos^2\Delta_0\left[\sin^2 R\cos^2\Delta_0 + \sin^2\Delta_0\sin^2(R+2i)\right] + \frac{1-k'^2}{1+k'^2}f$$

Elle sera sensiblement nulle dans la lumière homogène pour :

$$\sin(R+2i) = 0 \qquad \sin R = 0$$
$$\sin\Delta_0 = 0 \qquad \cos\Delta_0 = 1$$

d'où :

$$(R + \Delta_0) + 2i = N\varpi \qquad \text{et} \qquad R + \Delta_0 = N\varpi$$

Si l'on se rappelle que $R + \Delta_0$ exprime la différence de marche que nous avons, dans l'hypothèse d'Airy, trouvée égale à $\frac{h}{2}\nu^2 + R_0$, il en résulte que la première série de lignes obscures représente des spirales :

$$h\nu^2 = -2(i + R_0) + 2N\varpi$$

et la seconde des cercles :

$$h\nu^2 = -2R_0 + 2N\varpi$$

Nous retrouvons donc les spirales et les cercles d'Airy.

Périphérie (k' voisin de 0).

Dans ce cas, on a :

$$A = k' f_1$$

$$B = \sin R \cos R \sin 2i - \cos R \sin 2i (\cos R \sin 2\Delta_0 + \sin R \cos 2\Delta_0) + k' f_2$$

d'où :

$$E = \sin^2 2i \cos^2 R [\sin R - \sin(2\Delta_0 + R)]^2 + k' f$$

et enfin :

$$E = 4 \sin^2 2i \cos^2 R \sin^2 \Delta_0 \cos^2(\Delta_0 + R) + k' f$$

Cette expression s'annulant, quelle que soit la longueur d'onde, quand i est égal à zéro ou à 90 degrés, il en résulte que l'on a une croix obscure. De plus, dans la lumière monochromatique, l'image s'annule sensiblement pour :

$$\cos(\Delta_0 + R) = 0$$

d'où :

$$\Delta_0 + R = (2N + 1)\frac{\varpi}{2}$$

qui correspond en même temps à $\sin \Delta_0 = 1$ et $\cos R = 0$.

Donc on n'a que des cercles à la périphérie et une croix obscure.

On retrouve ainsi tous les phénomènes que l'on observe dans le cas de deux lames égales et de signes contraires dans la lumière convergente.

RÉSUMÉ.

En résumé, on voit que nous avons dans tous les cas, dont quelques-uns très compliqués, retrouvé avec notre théorie les faits expérimentaux bien connus, et ceux plus récents qui conviennent aux cristaux biréfringents qui, placés dans un champ magnétique, acquièrent le pouvoir rotatoire. La théorie d'Airy, au contraire, était complètement en défaut dans ce dernier cas. Si elle permet, en particulier, comme nous l'avons vu, de retomber, lorsque la lumière est convergente, sur les formules de la polarisation chromatique, c'est seulement pour la périphérie $k' = 0$; alors que c'est à toute distance de l'axe (k' indéterminé) que l'on doit retomber sur ces formules, quand on supprime le champ magnétique, puisque dans ce cas la double réfraction seule persiste à toute distance. Or, dans notre théorie, nous retombons sur les formules connues de la polarisation chromatique, quand on supprime le champ magnétique, *quel que soit k'*.

Ce seul point suffirait à mettre en défaut la théorie d'Airy, car il a été jusqu'ici d'usage en science de considérer comme inexacte une théorie quand elle est en défaut, même sur un seul point.

Mais il y a plus. Lorsque Airy substitue deux rayons elliptiques droit et gauche à un

rayon polarisé rectilignement incident, tient-il compte des deux propriétés du quartz : la double réfraction et le pouvoir rotatoire ? Nous ne l'avons pas pensé. Le fait de la substitution de deux rayons circulaires et par extension elliptiques se propageant avec des vitesses inégales à un rayon polarisé rectilignement est, depuis Fresnel, une propriété qui appartient aux corps possédant le pouvoir rotatoire, que ceux-ci soient *monoréfringents* ou biréfringents.

Donc, par cette substitution, Airy ne tient pas compte de la seconde propriété du quartz : la biréfringence. Faut-il admettre qu'il en tiendra compte *ultérieurement*, lorsqu'il écrira hypothétiquement que la différence de marche de ces deux rayons est égale à un terme constant près à celles des rayon ordinaire et extraordinaire que l'on observerait si le cristal ne possédait pas le pouvoir rotatoire ? Cette seconde hypothèse n'est que l'expression d'*une valeur* attribuée à une différence de marche, et non l'expression d'un phénomène existant réellement.

Jusqu'à présent, lorsqu'on voulait exprimer qu'un corps était biréfringent, on écrivait qu'*un* rayon polarisé était remplacé par *deux* rayons se propageant avec des vitesses différentes. Et l'on n'aurait jamais eu l'idée d'écrire qu'*un* rayon incident pénétrant dans un cristal biréfringent était remplacé par *un* rayon, quitte à faire une hypothèse particulière sur la vitesse de ce rayon.

Airy devait donc tenir compte de cette propriété au point de vue de la quantité des rayons. Le fait est tellement vrai que dans le dernier problème que nous venons de traiter, il tient compte de la double réfraction au point de vue de la *quantité* des rayons et non seulement de la qualité lorsqu'il dit :

« Chacun de ces deux rayons elliptiques se divise de nouveau en pénétrant dans la seconde plaque. »

Si Airy croyait tenir compte et du pouvoir rotatoire et de la double réfraction en écrivant purement et simplement qu'un rayon circulaire devient un rayon elliptique orienté d'une certaine façon, alors Airy devait dans le dernier problème remplacer le premier rayon elliptique par un autre rayon elliptique orienté, d'une autre façon au besoin, et le second rayon par un autre rayon.

On voit la contradiction dans laquelle il entre.

Aussi, pour bien faire voir en quoi péchait la théorie d'Airy, avons-nous donné une véritable démonstration mathématique de l'inexactitude de sa formule.

Nous pouvions toujours, et c'est ce que nous avons fait, substituer analytiquement deux rayons elliptiques gauche et droit se *propageant avec la même vitesse* à un rayon polarisé rectilignement.

Donc, partant d'abord de la propriété du quartz, la biréfringence, nous avons pu introduire quatre rayons polarisés elliptiquement, deux gauche et droit ordinaires se propageant avec une certaine vitesse, deux gauche et droit extraordinaires se propageant avec une autre vitesse. Ces quatre rayons équivalaient identiquement à deux rayons polarisés rectilignement ordinaire et extraordinaire.

Cela posé, pour tenir compte de la seconde propriété du quartz, le pouvoir rotatoire, il suffisait d'écrire comme Fresnel sous l'incidence normale que les rayons gauche et droit soit ordinaires soit extraordinaires se propageaient maintenant avec des vitesses inégales.

Et l'on avait l'équation du problème. Et pour retrouver celles d'Airy, il fallait alors faire une hypothèse inexacte, c'est-à-dire : supposer que les rayons elliptiques de même sens rotatoire mais ordinaires et extraordinaires se propageaient *avec les mêmes vitesses*.

On pouvait de plus s'expliquer pourquoi Airy avait pu rendre compte dans sa théorie d'un grand nombre de faits. Dans le quartz et en particulier dans le voisinage de l'axe, les rayons ordinaire et extraordinaire ont des indices de réfraction très rapprochés. De sorte que, comme premier degré d'approximation, on peut supposer que les deux rayons elliptiques ordinaire et extraordinaire de même sens rotatoire ont la même vitesse de propagation. Ainsi, Airy a pu expliquer un grand nombre de phénomènes avec sa théorie, uniquement par ce fait que les indices de réfraction

des rayons ordinaire et extraordinaire sont sensiblement voisins, dans le voisinage de l'axe, et, par suite, que dans ces conditions sa théorie devient une *limite de la véritable théorie* que nous avons donnée.

Expérimentalement il nous resterait à *montrer* les quatre rayons. Pour ce faire, nous renvoyons à une nouvelle théorie, qui n'est pas terminée et que nous donnerons, de la marche des rayons sous *l'incidence oblique* dans le triprisme de Fresnel.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 9 octobre 1889.

La séance est ouverte à 5 heures 3/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Eugène Dollfus, Galland, Grosheintz, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, C. Schœn, L. Stamm, Th. Stricker, E. Nœlting ; total : 10 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. le Dr Campos da Paz, de Rio de Janeiro, adresse au comité un questionnaire relatif à des falsifications de vins, liqueurs et autres matières alimentaires. M. Robert Bourcart est prié de préparer la réponse.

M. Mathieu-Plessy envoie une note sur un nouveau réactif du sucre de canne, du sucre de raisin et de l'acide pyrogallique.

C'est la dissolution du parazotate de plomb NO^4PbH dans un excès de nitrate d'ammonium fondu. On l'obtient en fondant 54 parties d'azotate d'ammonium et en y ajoutant 34 parties de nitrate et 21 parties d'oxyde de plomb. Si dans ce réactif, qui est limpide et fondu à une température de 115° environ, on ajoute un peu de glucose il y a coloration cerise, avec la saccharose café au lait et avec l'acide pyrogallique coloration vert de chrome.

Le comité demande l'impression de cette note.

M. Feer remet le relevé détaillé de ses expériences sur l'action des diazosulfonates sur les phénols, dont le comité vote l'impression.

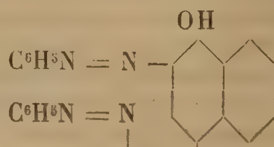
A propos du mémoire de M. Sorel sur la fabrication de l'acide sulfurique, M. Wyss fait observer que ce travail a été présenté à la Société des sciences de Cherbourg en 1887, et qu'il a paru dans le bulletin de cette société, tome XXVI, pages 1-64.

M. Nœlting a étudié en commun avec M. E. Grandmougin les produits de réaction de la β-naphtoquinone sur quelques hydrazines. L'acide hydrazino-benzolsulfonique fournit un colorant ponceau



$$C^6H^4(SO^3H)N = \overset{\beta}{N} - C^{10}H^6.\overset{\alpha}{O}H$$

isomère de l'orangé I; l'acide méta-hydrazine-benzoïque, également un colorant rouge se fixant sur les mordants métalliques. L'hydrazone de la β-naphtoquinone, de M. Zincke, donne, si on la copule avec le chlorure de diazobenzol, le phényl-disazo-α-naphtol.



De même les hydrazones ci-dessus se combinent avec les dérivés diazoïques pour

former des disazo. Cette propriété doit les faire considérer plutôt comme de véritables dérivés oxyazoïques que comme des hydrazones.

M. Prud'homme rectifie, par lettre, l'extrait qui a été fait de son travail sur les sels de chrome, dans le procès-verbal de la dernière séance du comité de chimie. Voici cette rectification :

« Le chlorure chromeux n'était connu (jusqu'à présent) que sous une modification bleue. Il existe une modification verte qui se forme en réduisant le chlorure chromique vert à chaud par le zinc et l'acide vert, sans excès d'acide, avec de l'étain. »

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 13 *novembre* 1889.

La séance est ouverte à 5 heures 3/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Baumann, Binder, Eug. Dollfus, Ehrmann, Fehr, Frey, Galland, Grosheintz, Jeanmaire, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Jules Meyer, Schæffer, Camille Schœn, Stamm, Stricker, Wild et Nœlting; total : 19 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et approuvé.

M. le secrétaire lit un deuxième travail de M. Mathieu-Plessy sur le nitrate d'ammonium fondu par la chaleur. Vers 200 à 210° ce sel dissout abondamment l'oxalate d'ammonium, et la température du mélange qui reste fondu s'abaisse à 170-175°; si on la maintient pendant quelques heures à ce point, l'oxalate d'ammoniaque est transformé en petite partie en oxamide (6.58 pour 100), en grande partie en acide oxaminique (54.22 pour 100) qu'on isole à l'état de sel de baryum.

Le comité demande l'impression de cette note.

Trois plis cachetés, nos 229, 230 et 259, de M. Roussin, ouverts à la séance générale du 30 octobre, sont renvoyés à l'examen du comité.

Les deux premiers, du 5 juin 1876, décrivent la préparation de matières colorantes orangées et jaunes par l'action de l'acide diazosulfanilique sur les naphtols α et β et sur la résorcine; le troisième, du 26 janvier 1878, la préparation d'une matière colorante orangée par l'action de l'acide nitrique monohydraté sur la diphénylamine.

Les trois colorants azoïques mentionnés ci-dessus sont livrés au commerce par la maison Poirrier sous les noms de orangé I et II et chrysoïne.

Le comité demande l'insertion de ces trois plis cachetés au Bulletin.

Deux autres plis cachetés de M. Cordillot et de M. Eugène Bœhringer ont été ouverts à la même séance.

M. Cordillot décrit un procédé de vaporisage continu pratiqué par lui en 1874. L'appareil se compose d'une grande chambre en fer dans laquelle se trouvent six wagons dans lesquels les pièces amenées par un rouleau d'appel viennent s'entasser successivement et sont soumises à l'action de la vapeur.

Le comité demande l'impression de ce pli au Bulletin.

Le pli cacheté n° 223 du 19 janvier 1876, de M. Bœringer, se rapporte à des perfectionnements dans l'impression à la main. L'emploi de l'eau d'adragante comme épaississant permet la superposition des couleurs les plus foncées aux plus claires que l'on imprime en premier lieu. On obtient ainsi une netteté d'impression et une franchise d'exécution irréprochables.

M. Jeanmaire présente quelques remarques sur l'affaiblissement des tissus sous l'influence des mordants de fer. Tout tissu de coton foulardé en mordant de fer (l'essai a porté sur l'acétate ferreux) est affaibli par un contact plus ou moins prolongé. Le degré de l'altération augmente avec la concentration du mordant et la température; par exemple, lorsque les pièces restent empilées chaudes au sortir des chambres chaudes, ou qu'il y a un arrêt plus ou moins long des pièces entre les plaques chaudes, soit lors du foulardage, soit après l'impression d'un rongeant.

L'influence d'un acide préexistant sur le tissu est nulle, pourvu qu'il ne soit pas oxydant.

Si le tissu ne présente pas trace d'affaiblissement avant le mordançage, quels que soient la nature ou la quantité de l'acide, le mode de séchage employé, etc., le degré d'affaiblissement produit par le fer ne sera pas supérieur à celui produit sur tissu neutre. Dans certains cas, le tissu sera même protégé par le mordant contre une altération subséquente pouvant provenir du fait de l'acide. Si le tissu s'est trouvé plus ou moins affaibli avant l'application du mordant, l'affaiblissement total remarqué sera égal à l'affaiblissement primitivement observé, augmenté de celui occasionné par le mordant sur tissu sain. Un dégommage alcalin augmente l'altération de la fibre attaquée par le mordant de fer.

Le secrétaire félicite, au nom du comité, M. Horace Kœchlin de la distinction dont il a été l'objet à l'occasion de l'Exposition, et qu'il doit à ses travaux et aux services nombreux et importants qu'il a rendus à l'industrie de l'impression.

Il exprime également à M. Rosenstiehl, promu en même temps que M. Horace Kœchlin, au grade de chevalier de la Légion d'honneur, les sentiments de satisfaction unanime causés à tous ses anciens collègues par cet heureux événement.

La séance est levée à 7 heures.

LE NOIR D'ANILINE ET LES PROCÈS DE M. GRAWITZ

Monsieur E. Noelting, Directeur de l'Ecole de chimie (Mulhouse).

D'après ce que vous avez exposé dans votre brochure concernant les brevets de M. Grawitz sur le noir inverdissable, je suis complètement d'accord à admettre que les prétentions de M. Grawitz ne sont absolument pas fondées, et que les noirs avec les procédés qu'il revendique comme son invention sont déjà connus et pratiqués depuis longtemps.

Prof. Burzi Tullio.

École de teinture et tissage, Prato (Italie).

Extrait de la Chemische Industrie, nº 21, 1889, p. 496.

« Bien que la formation du noir d'aniline remonte aux travaux de Runge, Fritzrabe « et Hofmann, qui datent de 1834 à 1861, M. Grawitz a eu l'audace, peu enviable, de « prendre de 1874 à 1879 cinq brevets français et autant de certificats d'addition pour « des méthodes déjà absolument connues, et cela à une époque où un nombre très « considérable de savants et d'industriels de tous les pays civilisés avaient déjà travaillé « sur les procédés de production du noir, les avaient publiés, les avaient introduits dans « l'industrie et les avaient déjà amenés à un haut degré de perfection. Le fait que ces brevets aient été accordés ne doit pas surprendre, car, d'après la loi française, les brevets « demandés ne sont pas examinés au point de vue de la nouveauté. Un brevet allemand, « demandé en 1877 par M. Grawitz, fut naturellement refusé. Ce qui est très singulier, « par exemple, c'est que les efforts honnêtes et persistants des teinturiers de France « n'aient pas abouti jusqu'à présent à convaincre les juges de l'inanité des prétentions « de M. Grawitz, et que ses brevets charlatanesques soient toujours encore en vigueur.

« Autant cet état de choses est fâcheux d'une part, autant d'autre part il est agréable « que nous lui devions l'excellent essai de Noelting sur l'histoire du noir d'aniline. « Nous ne doutons pas que la clarté et la précision de l'étude historique dans cette

« excellente monographie ne force la conviction des tribunaux français et ne réussisse « à délivrer la teinture française de son parasite.

« H. Erdmann. »

(M. Erdmann est professeur à l'Université de Halle, et rédige dans la *Chemische Industrie*, avec une haute compétence, la revue de teinture et d'impression.)

Extrait de Industries, 1889, vol. VII, p. 284.

On donne d'abord une analyse de la partie historique et scientifique.

.... « Nous devons renvoyer nos lecteurs à la brochure de M. Noelting pour les procès « auxquels ont donné lieu, en France, les brevets de M. Grawitz. Les faits paraissent « démontrer, sans aucun doute, que la loi des brevets a été interprétée, dans ce cas, « d'une manière passablement relâchée. Il est intéressant de voir comment, d'autre « part, la validité des brevets est étudiée sérieusement en Allemagne...... »

Extrait de Farben-Industrie, 1889, p. 184.

...... « Dans le dernier chapitre, l'auteur dévoile avec une sévérité impitoyable, et, en « même temps, avec une logique irrésistible, l'inanité des brevets de M. Grawitz. Il « ramène les prétentions incroyablement audacieuses de Grawitz à leur juste mesure, « c'est-à-dire à zéro, et il stigmatise comme elle le mérite la manière d'agir de cet « inventeur. Une contribution intéressante à la question de la validité des brevets « Grawitz est fournie par les opinions de divers savants. Mentionnons en particulier la « lettre de M. Hofmann sur les motifs qui ont déterminé le Patentamt allemand à refuser « de breveter les « inventions » de M. Grawitz. Cette lettre montre à l'évidence les « avantages de l'examen préliminaire avant la délivrance des brevets. Pendant que les « teinturiers français sont rançonnés par Grawitz d'une manière inqualifiable depuis « des années, cela n'a pas lieu dans les pays où existe l'examen préalable, comme en « Allemagne. Les pages 163-169 contiennent les conclusions de l'auteur, dans lesquelles « il démontre, avec une précision mathématique, que ce qu'il y a de bien dans les « brevets Grawitz n'a pas été inventé par lui, mais a été pris dans les publications et « les brevets des autres, et que ce qui s'y trouve de nouveau est pratiquement inappli- « cable. »

Extrait de la Faerber-Zeitung, 1889.

« Tous ceux qui s'occupent de l'application du noir d'aniline et auxquels faisait « défaut jusqu'à présent un guide expérimenté à travers le nombre incalculable de « publications relatives à cette matière colorante, tireront grand profit de ce livre. « L'intérêt particulier qu'ont les industriels français à voir porter un coup — proba- « blement décisif — aux brevets Grawitz, par une main compétente, n'existe pas, il est « vrai, pour le lecteur allemand. M. Grawitz s'était efforcé en effet, en vain, le « 8 décembre 1877, après l'ouverture du Patentamt impérial, d'obtenir la validité dans « l'empire allemand, pour son brevet du 10 avril 1875, et son certificat d'addition du « 26 février 1877, pris en Alsace-Lorraine. »

..... Suit une analyse de la brochure.

« Après avoir récapitulé tout ce qui était connu en 1874, c'est-à-dire avant le pre- « mier brevet Grawitz, les brevets et certificats d'addition de ce monsieur sont soumis « à un examen approfondi. Le résultat n'est pas en sa faveur.

« L'auteur ne peut reconnaître à M. Grawitz d'autre mérite que d'avoir su s'appro- « prier avec une grande adresse les idées et les procédés de ses prédécesseurs, et « d'avoir su exploiter à son profit les découvertes, dont de nombreux chercheurs « modestes et désintéressés avaient enrichi la science et l'industrie.

« A. Lehue. »

Extrait du Chemischtechnisches-Zahrbuch, de R. Biedermann. Berlin, 1889.

« Après une description des applications industrielles du noir d'aniline et un résumé « de nos connaissances relatives à ce corps, en 1874, l'auteur s'attache au sujet prin- « cipal de son travail, la discussion critique des brevets français pris par M. Grawitz « depuis ce temps. Ces brevets ont donné lieu à des procès de longue haleine et sont « pour la plupart encore en vigueur en ce moment. Cette étude démontre de la manière « la plus évidente que les brevets Grawitz ne contiennent pas l'ombre d'une invention « nouvelle, ce qui, d'ailleurs, a été confirmé dans le temps par le Patentamt allemand, « qui a refusé les brevets en question. »

Extrait du Centralblatt für Textil-Industrie de Berlin, 1889, p. 1006.

« L'ouvrage en question écrit avec beaucoup de soin et de compétence scientifique, « donne un aperçu historique des publications parues jusqu'à ce jour sur le noir d'ani- « line et des brevets accordés à ce sujet. » Suit, un résumé de la brochure.

« Le premier brevet touchant spécialement à la teinture a été pris par Bobœuf. La « rédaction de ce document est un peu obscure. Il en ressort que l'auteur n'était pas « un chimiste dans le sens scientifique du mot; mais ses observations sont d'une exac- « titude remarquable et ont été dans tous les cas pour la teinture d'une grande « utilité..... »

L'auteur résume ensuite l'état de la question en 1874 :

« Il se livre enfin à un examen critique des brevets Grawitz, en citant les opinions « de divers savants et à la fin il développe ses idées propres relativement à cette ques- « tion. Le jugement qu'il porte sur les brevets Grawitz est sévère mais juste. »

« Depuis bien des années Grawitz a inquiété le monde des teinturiers en France, « Belgique et Angleterre avec ses brevets, et les nombreux procès en contrefaçon qu'il « a intentés ont toujours été décidés en sa faveur, jusqu'à ces tout derniers temps.

« Il y a quelques mois il a établi sa domination sur l'Angleterre sans procès, les « teinturiers anglais ayant conclu un arrangement avec lui.

« En France on paraît vouloir se soustraire à sa domination, car le Tribunal civil de « Lille vient de le condamner. » Suit, un résumé du jugement de Lille.

« Au moins Grawitz n'a-t-il pas pu inquiéter l'Allemagne avec ses brevets, car ils « ont été refusés par le Patentamt de Berlin, pour manque d'originalité. »

Extraît de l'Industria, 1889, p. 527.

« C'est une monographie comme on ne saurait la décrire plus complète, car elle « réunit les connaissances scientifiques à la connaissance pratique de la teinture. Le « but de cette publication est de défendre les intérêts de la teinture française contre la « prétendue priorité d'un certain Grawitz, qui depuis 15 ans, profitant d'un jugement « inconsidéré rendu par des experts peu compétents dans cette matière, tend à mono- « poliser les procédés de teinture en noir d'aniline qui d'autre part sont du domaine « public.

« Bien qu'à ce point de vue le livre ne présente pas grand intérêt à notre public, « néanmoins les documents nombreux et les observations savantes qui se trouvent dans « ce travail, le rendent précieux pour ceux qui s'occupent de la teinture en noir au « moyen des alcaloïdes, et font naître le désir que l'éminent auteur enrichisse la litté- « rature technique aussi dans d'autres domaines de publications aussi remarquables. »

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 21 octobre. — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie que le t. XLIII de ses Mémoires a paru.

— M. J. Bertrand présente le volume qu'il vient de publier « Sur la vie et les travaux de d'Alembert ».

— M. Marey annonce qu'il vient de publier un volume sous le titre : « Physiologie du Mouvement ; le Vol des Oiseaux. »

— M. Georges Ville continuant ses savantes recherches sur les relations qui existent entre les caractères physiques des plantes et la richesse du sol en éléments de fertilité, donne lecture d'une seconde note.

Dans celle-ci il examine en particulier le chanvre et voit comment : 1° la couleur, 2° la taille, 3° le fonds, 4° le facies général se modifient lorsque la terre ne contient pas à la dose voulue l'un des quatre termes fondamentaux nécessaires à l'exercice de la vie végétale : le phosphate de chaux, la potasse, la chaux et une matière azotée.

— Mme Richenet-Bayard adresse un mémoire sur la véritable situation d'Alésia en Auvergne.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance un fascicule du Prince de Monaco ayant pour titre : « Contribution à la source malacologique des îles Açores ; un volume de M. Louis Aguillon : « L'École des Mines de Paris ; notice historique. »

— Observations de la Comète Barnard, 1889, I, faites à l'équatorial de 0^m,38 de l'observatoire de Bordeaux par MM. G. Rayet et Courty. Note de M. G. Rayet.

— Sur une méthode pour mesurer la flexion d'un cercle mural, indépendamment de la lunette. Note de M. Périgaud, présentée par M. Mouchez.

— Sur les invariants d'une équation différentielle, linéaire et homogène. Extrait d'une lettre de M. Mittag-Leffler, à M. Ch. Hermite.

— Sur les surfaces dont le ds^2 est réductible de plusieurs manières à la forme de Liouville. Note de M. G. Koenigs.

— Sur la synthèse simultanée de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Note de MM. P. Hautefeuille et J. Margottet, présentée par M. Troost.

En présence du chlore ou de l'oxyde de carbone, la séparation des éléments de la vapeur d'eau, sous l'action de la chaleur, détermine la formation de mélanges gazeux sur la composition desquels on n'est pas bien fixé. MM. Hautefeuille et Margottet ont repris l'étude de la décomposition de l'eau dans ces conditions ; mais avant de publier les résultats obtenus, ils ont voulu faire connaître la composition des mélanges qui prennent naissance dans la synthèse de l'eau en présence du chlore, ou dans la synthèse de l'acide chlorhydrique en présence de l'oxygène.

La première de ces deux séries d'expériences prouve qu'il est impossible d'étendre aux mélanges contenant du chlore, la loi énoncée par Bunsen à la suite de ses expériences sur la combustion des mélanges d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'oxygène ; car le rapport entre l'eau et l'acide chorhydrique formés dans la combustion ne varie pas brusquement avec l'addition progressive de chlore au gaz tonnant ; l'accroissement continu de ce rapport exclut même l'existence d'un rapport simple entre les volumes des deux composés hydrogénés.

— Sur l'existence du sulfate de phosphonium. Note de M. A. Besson, présentée par M. Troost.

« Si l'on fait passer de l'hydrogène phosphoré gazeux sec dans de l'acide sulfurique

pur du commerce, maintenu à une température de 20° à 25° au-dessous de 0°, il est absorbé en grande quantité, en même temps que le liquide limpide devient sirupeux, au point de ne plus laisser passer le courant gazeux. Le produit de la réaction est alors assez stable et peut être conservé, pourvu qu'on le maintienne refroidi à quelques degrés au-dessous de 0°. Si l'on décante le liquide sirupeux du tube dans lequel la réaction a été faite, on trouve au fond du tube une masse solide blanche, d'aspect cristallin, très déliquescente à l'air, qui semble être le sulfate de phosphonium cristallisé.

« Cette matière, projetée dans un excès d'eau à la température ordinaire, se décompose avec un bruit strident et mise en liberté d'hydrogène phosphoré gazeux, sans réduction de l'acide sulfurique. Si on laisse cette masse blanche prendre la température ordinaire, elle se décompose avec réduction de l'acide sulfurique (acide sulfureux, soufre et même un peu d'hydrogène sulfuré) et oxydation du phosphore (acides phosphorique, phosphoreux, hypophosphoreux).

« Il semble donc bien s'être formé un sulfate de phosphonium défini, mais qui n'est stable qu'à basse température; il paraît d'ailleurs impossible de le séparer d'un excès d'acide sulfurique qui l'accompagne.

— Sur l'action du sulfate de cuivre ammoniacal sur la sorbite et la mannite. Réponse aux observations de MM. C. Vincent et Delachanal, par M. Guignet.

— Sur le rôle de l'ammoniaque dans la nutrition des végétaux supérieurs. Note de M. A. Muntz, présentée par M. Schlœsing.

« J'ai institué des expériences ayant pour but de résoudre cette question : *Les sels ammoniacaux peuvent-ils, sans transformation préalable en nitrate, servir d'aliment aux plantes?*

« En laissant les plantes se développer dans un sol dépourvu de nitrates, soustrait à l'action du ferment nitrique et ne contenant que des sels ammoniacaux comme fumure azotée, on réalise les conditions nécessaires. Voici comment les opérations ont été conduites : de la terre de champ a été privée par le lavage des nitrates qu'elle renfermait, puis additionnée de sulfate d'ammoniaque et placée dans de grands pots qu'on introduisait dans une étuve à 100°. Elle était donc exempte de nitrate et d'organismes nitrifiants. Il s'agissait d'éviter ultérieurement tout ensemencement fortuit. Dans ce but, on avait construit de grandes cages, dont plusieurs parois étaient vitrées, tandis que les autres étaient formées par des toiles filtrantes destinées à laisser pénétrer l'air après l'avoir dépouillé de germes. On avait transformé ces appareils en véritables cages de Tyndall, en enduisant les parois de glycérine. Avant d'être semées, les graines subissaient une courte immersion dans l'eau bouillante, destinée à tuer les germes qui pouvaient exister à leur surface. Toutes ces opérations se faisaient dans une pièce fermée, dont l'atmosphère avait été purifiée par des pulvérisations d'eau et un repos prolongé. Après l'introduction des pots, les cages étaient transportées sous un hangar ouvert. L'arrosage se faisait avec de l'eau stérilisée. La végétation se produisait donc dans un milieu exempt de nitrates et stérilisé au point de vue de la nitrification. Comparativement, d'autres cages, préparées d'une manière identique, recevaient quelques parcelles de terreau destinées à les ensemencer de ferment nitrique. On opérait donc ainsi sur deux lots : dans l'un, l'ammoniaque persistait; dans l'autre, elle nitrifiait.

« Les expériences, poursuivies pendant les années 1885 à 1888, ont donné les mêmes résultats. L'examen des terres stérilisées a montré qu'aucune trace de nitrate ne s'y était formée, même au bout de quelques mois; la végétation qu'elles portaient n'avait pu emprunter l'azote qu'au sulfate d'ammoniaque. »

En somme, les expériences de M. Müntz prouvent que les végétaux supérieurs peuvent absorber directement par leurs racines l'azote ammoniacal, et que, par suite, la nitrification des engrais ammoniacaux n'est pas une condition indispensable de leur utilisation.

— Sur les canaux muqueux des Cycloptéridés. Note de M. Frédéric Guitel, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

Ce travail a été fait au laboratoire de Roscoff. M. Guitel a étudié les canaux en question chez les deux genres *Liparis* et *Cyclopterus*.

— Nouvelles contributions à l'étude géologique des Basses-Alpes. Note de M. W. Kilian, présentée par M. Hébert.

— M. E. Mathieu-Plessy adresse une Note relative à un nouveau procédé de préparation de l'oxamide et de l'acide oxamique.

En introduisant de l'oxalate d'ammoniaque dans du nitrate d'ammoniaque en fusion, et maintenant le tout pendant quatre heures entre 170° et 175°, M. Mathieu-Plessy obtient une matière qui, reprise par l'eau, donne de l'oxamide (6,5 pour 100) et une quantité d'acide oxamique correspondant à 54 pour 100 d'oxamate de baryte.

— M. G. Lion adresse une Note sur un projet de photomètre à iodure d'azote.

L'auteur utilise la décomposition, par la lumière, de l'iodure d'azote préparé par l'action de la solution aqueuse d'ammoniaque pure à 22° sur l'iode.

Séance du 28 octobre. — M. J. Bertrand présente à l'Académie ses « Leçons sur la théorie mathématique de l'électricité, professées au Collège de France. »

— Sur quelques hybrides observés dernièrement en Provence, par M. G. de Saporta.

— Sur la relation de certaines perturbations magnétiques avec les tremblements de terre. Note de M. Mascart.

— Sur certains éléments linéaires harmoniques. Note de M. Raffy, présentée par M. Darboux.

— Sur une formule fournissant les forces élastiques des vapeurs en fonction de la température. Note de M. Nikolai de Saloff.

— Sur l'équilibre de partage de l'hydrogène entre le chlore et l'oxygène. Note de M. Le Chatelier, présentée par M. Daubrée.

Les expériences de MM. Hautefeuille et Margottet sur le partage de l'hydrogène en présence du chlore et de l'oxygène, présentent de l'intérêt pour le contrôle des lois générales de l'équilibre chimique. Il est possible, en effet, de déterminer *à priori*, par le calcul, la valeur de tous les coefficients de partage qui ont été mesurés expérimenlement. L'accord est très satisfaisant.

— Sur quelques azotites doubles de ruthénium et de potassium. Note de MM. A. Joly et M. Vèzes, présentée par M. Troost.

— Fixation de l'azote par les légumineuses. Note de M. E. Bréal, présentée par M. Dehérain.

« Dans une communication de l'an dernier, j'ai montré qu'on peut provoquer la naissance de nodosités sur les racines des légumineuses, en piquant ces racines avec une aiguille qu'on avait auparavant plongée dans une nodosité d'une autre plante de la même famille. Les nodosités sont remplies de bactéries : on effectue donc une véritable inoculation. M. Berthelot, tout en démontrant, par des expériences très nombreuses et très concluantes, l'enrichissement du sol aux dépens de l'azote de l'air, par le travail de micro-organismes, a reconnu de son côté cette faculté des légumineuses de fixer l'azote gazeux.

« J'ai fait de nouvelles cultures cette année, et la netteté des résultats obtenus me décide à les faire connaître. Je ne citerai que deux expériences (haricots, luzerne)...

« En résumé, les cultures des Légumineuses que j'ai exécutées depuis deux ans me permettent de conclure, à la suite de MM. Hellriegel et Wilfarth et de M. Berthelot, que ce sont des plantes qui peuvent très bien se développer sur des sols pauvres en matière azotée, à condition que leurs racines se garnissent de nodosités à bactéries. Elles four-

nissent d'abondantes récoltes, riches en azote, et fixent, par leurs racines, cet élément dans la terre qui les porte. Elles méritent donc bien le nom de *plantes améliorantes* que depuis si longtemps leur donnent les agriculteurs. »

— Sur l'atmosphère contenue dans le sol. Note de M. TH. SCHLOESING FILS, présentée par M. Duclaux.

« Dans une Note antérieure, j'ai indiqué un procédé pouvant servir à prélever des échantilons de l'atmosphère du sol. Voici les résultats d'un certain nombre d'analyses de gaz recueillis par ce procédé.

« Les prises ont été faites généralement à deux profondeurs en chaque endroit, l'une (25^{cm}-30^{cm}) correspondant au sol proprement dit, l'autre (50^{cm}-60^{cm}) au sous-sol. La moitié environ des échantillons ont été analysés à l'eudiomètre d'une manière complète ; ils se composaient tous d'oxygène, d'acide carbonique et d'azote, sans gaz combustible en quantité mesurable. Dans les autres, on s'est contenté de doser l'acide carbonique. 23 déterminations ont porté sur des terres de labour, de constitutions et de cultures diverses, et 39 sur des herbages qui n'avaieut pas été retournés depuis de longues années et où, par suite, il semblait plus probable de rencontrer des maxima d'acide carbonique et des minima d'oxygène. Ne pouvant rapporter ici tous les résultats, je me bornerai, quant aux terres de labour, à dire qu'elles ont donné des chiffres assez semblables à ceux de MM. Boussingault et Léwy. Toutes ces terres étaient largement oxygénées, au moins jusqu'à 50 ou 60 centimètres. En général, le taux d'acide carbonique y a crû sensiblement avec la profondeur.....

« Toutes choses égales d'ailleurs, et en particulier la profondeur, le taux d'acide carbonique varie considérablement dans les mêmes herbages avec la cote des divers points. Sur des pentes aboutissant à un fond de vallon, l'atmosphère a été trouvée nettement plus riche en acide carbonique aux points les plus bas qu'à quelques mètres au-dessus. Cela se conçoit aisément si l'on admet, comme il paraît bien naturel, qu'elle peut se déplacer dans les sols en vertu des différences de densité qu'elle présente presque toujours avec l'air extérieur et s'écouler le long des pentes en appelant cet air à sa place.

« D'après ce qui précède, il semble utile d'introduire parmi nos notions sur l'atmosphère du sol celle de mobilité, remplaçant l'idée de repos qu'implique l'expression, actuellement en usage, d'*atmosphère confinée*. Les nappes d'eau sont beaucoup moins mobiles que les gaz; elles cheminent néanmoins dans le sol. Les nappes gazeuses doivent s'y mouvoir bien davantage; elles tendent à le faire sous l'influence des causes multiples qni produisent leurs incessantes variations de température, de pression et de composition chimique. »

— Sur la sorbite. Note de MM. C. VINCENT et DELACHANAL, présentée par M. Friedel.

« Nous avons déjà fait connaître les procédés qui nous ont permis de rechercher et d'extraire rapidement la sorbite à l'état de pureté; nous avons, en outre, indiqué les premiers résultats de nos travaux sur cette substance. Nous présentons aujourd'hui la suite de nos recherches.

« Tous les fruits des rosacées doivent renfermer de la sorbite, coujointement avec du sucre fermentescible. Nous en avons, en effet, extrait des poires, des pommes, des nèfles, des cerises, des prunes mirabelles, des pruneaux, des pêches, des abricots.

« Certains fruits sont particulièrement riches en sorbite : tels sont les poires, dont nous avons extrait 8 grammes de sorbite par kilogramme de fruits; les cerises, qui nous ont donné 7 grammes de ce produit; les pruneaux, qui ont fourni la même quantité de sorbite cristallisée par kilogramme de matière.

« La sorbite est donc un produit très abondant, et qu'il est très facile de se procurer en toute saison. »

Dans la suite de la note, il est question de l'action de l'acide iodhydrique sur la sorbite, et des propriétés de la sorbite hexacétique. Ces recherches confirment la formule admise pour la sorbite anhydre.

— Recherches sur la digitaline cristallisée. Note de M. Arnaud, présentée par M. Friedel.

L'analogie de la tanghinine avec la digitaline cristallisée a engagé M. Arnaud à reprendre l'étude de cette dernière. Les deux substances, en effet, n'offrent pas seulement de grandes analogies chimiques; la similitude se poursuit jusque dans leur action physiologique, car elles constituent, l'une et l'autre, des poisons cardiaques très actifs.....

« En résumé, la digitaline cristallisée constitue une espèce chimique définie, et il n'y a pas lieu de désigner le produit pur sous le nom de *digitoxine*, comme cela a été proposé; elle paraît être le type de toute une série de corps analogues, parmi lesquels il faut placer la tanghinine, corps qui, sous certaines influences, donnent des dérivés cristallisés dont l'étude sera faite ultérieurement. »

— Recherches expérimentales sur la métamorphose des anoures. Note de M. E. Bataillon, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur le tremblement de terre du 28 juillet 1889, dans l'île de Kioushou, au Japon. Note de M. J. Wada.

— M. V. Canseio adresse des observations hydrotimétriques et météorologiques faites à Pinar-del-Rio (île de Cuba).

Séance du 4 novembre. — Instrument de mesure des éléments de l'élasticité, par M. Phillips.

Cet instrument, déduit de la théorie du spiral réglant, permet de mesurer simplement et exactement le coefficient d'élasticité et la limite d'allongement élastique de tout corps métallique susceptible d'être étiré en fil. Son emploi n'exige pas la mesure de très petites déformations.

— Rôle et mécanisme de la lésion locale dans les maladies infectieuses, par M. Ch. Bouchard.

« Ces expériences me portent à admettre que, dans les maladies infectieuses, dans la maladie pyocyanique au moins, l'animal peut triompher de l'agent pathogène, à la condition d'avoir au préalable une certaine puissance de résistance; que cette résistance, immunité relative, naturelle ou acquise, agit par des procédés multiples ou résulte d'actes divers :

« 1° Chez l'animal qui a l'immunité relative, les humeurs constituent un milieu moins favorable à la prolifération du microbe;

« 2° Chez cet animal, la diapédèse des leucocytes s'opère dans la zone primitivement envahie avec une intensité beaucoup plus grande, au point de constituer une tumeur primaire, une lésion locale;

« 3° Chez cet animal enfin, les leucocytes exsudés possèdent à un haut degré la puissance phagocytique, qui est presque nulle chez l'animal non réfractaire; et par ce procédé la lésion locale arrive à détruire sur place les microbes;

« 4° Ajoutons que, pendant la courte durée de leur vie au sein de la lésion locale, les microbes ont continué à sécréter les matières solubles vaccinantes qui, résorbées, agissent sur l'économie tout entière et augmentent encore sa résistance. »

— S. M. dom Pedro, Empereur du Brésil, par lettre en date du 26 septembre 1889, adresse à M. Pasteur, en le priant de la communiquer à l'Académie, la « Statistique du traitement préventif de la rage, du 9 février 1888 au 15 septembre 1889, à l'Institut Pasteur de Rio de Janeiro, dont M. le Dr *Ferreira dos Santos* est le directeur. »

Sur les 156 personnes traitées, il n'y a eu qu'un décès, causé probablement, mais non sûrement, par la rage.

— Sur la vitesse du vent au sommet de la tour Eiffel. Note de M. Alfred Angot, présentée par Mascart.

Jusqu'au 1er octobre, on a obtenu 101 journées complètes d'observation. La moyenne

générale de la vitesse du vent a été de $7^m,05$ au sommet de la tour, et de $2^m,24$ au bureau météorologique (différence de niveau, 282 mètres); elle a donc été trois fois plus grande au sommet de la tour. A cette hauteur de 300 mètres, la variation diurne de la vitesse de vent est toute différente de celle qu'on observe près du sol, et se rapproche plutôt de celle qu'on remarque sur les hautes montagnes.

— Sur le phényl-thiophène. Note de M. ADOLPHE RENARD.

On obtient ce corps en faisant passer, dans un tube de fer chauffé au rouge sombre, un mélange de vapeurs de toluène et de vapeurs de soufre. M. Renard en indique les propriétés chimiques.

— Recherches sur la digitaline et sur la tanghinine. Note de M. ARNAUD.

M. Arnaud a trouvé pour la digitaline la formule $C^{31}H^{50}O^{10}$ et pour la tanghinine $C^{27}H^{40}O^{8}$.

— Etudes d'embryologie sur l'Axolotl. Note de M. F. HOUSSAY, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Du cytoplasme et du noyau chez les noctiluques. Note de M. G. POUCHET.

— Sur la castration parasitaire des Typhlocyba par une larve d'hyménoptère et par une larve de diptère. Note de M. A. GIARD.

— Action du sérum des animaux malades ou vaccinés sur les microbes pathogènes. Note de MM. CHARRIN et ROGER, présentée par M. Bouchard.

— Contribution à l'étude séméiologique et pathogénique de la rage. Note de M. G. FERRÉ, présentée par M. Pasteur.

— Statistique des inoculations préventives contre la fièvre jaune. Note du Dr DOMINGOS FREIRE.

L'épidémie de fièvre jaune qui s'est développée à Rio en 1888-1889, a servi à démontrer, pour la quatrième fois, la valeur des inoculations au moyen du microbe atténué de cette maladie.

— Sur les modifications apportées, dans les échanges gazeux normaux des plantes, par la présence des acides organiques. Note de M. L. MANGIN.

— Sur l'existence de nombreuses zéolithes dans les roches gneissiques de la Haute-Ariège. Note de M. A. LACROIX, présentée par M. Fouqué.

— M. BATAILLON adresse une seconde note sur les métamorphoses des Anoures.

Comité secret. — La section de géométrie présente la liste suivante des candidats à la place laissée vacante par le décès de M. Halphen :

1° M. EMILE PICARD ; 2° M. PAUL APPELL ; 3° MM. EDOUARD GOURSAT et GEORGES HUMBERT. L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

Séance du 11 novembre. — Présentation des Procès-verbaux du Comité permanent international de la carte photographique du ciel. Note de M. E. MOUCHEZ.

— Présentation d'un catalogue descriptif des météorites du Mexique, rédigé par M. ANTONIO DEL CASTILLO. Note de M. DAUBRÉE.

— Nomination d'un membre dans la section de géométrie. Le nombre des votants étant 54, M. Picard obtient 45 suffrages, M. Appell, 3, M. Humbert. M. PICARD est proclamé élu.

— Sur l'incinération des matières végétales. Note de M. G. LECHARTIER.

« L'incinération des matières végétales est une opération délicate quand on veut éviter toute perte de substances minérales, soit par entraînement mécanique, soit par volatilisation. Dans diverses circonstances on a employé des précautions spéciales; c'est ainsi que M. Schlœsing effectue d'abord la carbonisation lente de la substance dans une atmosphère d'acide carbonique et brûle ensuite le charbon à l'aide de l'oxygène.

M. Berthelot opère l'incinération dans un courant d'oxygène, en prenant soin de faire passer les produits de la combustion à travers une colonne de carbonate de soude portée au rouge sombre. Ces précautions paraissent prévoir des pertes possibles : nous avons pensé qu'il était utile de rechercher si on peut les éviter dans une incinération à l'air libre et de déterminer quelle peut en être la valeur, dans le cas où elles se produiraient nécessairement.

« Dans toute incinération, on peut distinguer deux faits principaux : 1° carbonisation de la matière végétale avec dégagement de vapeur d'eau, de goudron, de gaz carburés et de produits volatils divers; 2e combustion partielle de ces vapeurs et combustion complète du charbon qui entre encore dans la constitution de chaque fragment de végétal après disparition de toute matière volatile. Pendant cette dernière partie de l'opération, les phosphates sont chauffés, au contact du charbon et en présence de la silice, à des températures plus ou moins élevées. Nous avons étudié séparément les deux parties de l'opération. Nous avons incinéré successivement des graines, blé et sarrasin, des plantes entières, froment coupé au moment de la floraison, ajonc, des tubercules de topinambour et de la paille de sarrasin. On opérait à la fois sur 40 à 50 grammes de substance.....

« En résumé, dans la carbonisation d'un végétal et dans son incinération, il y a perte notable de soufre volatilisé dans des combinaisons diverses, dont une partie peut être condensée à l'état liquide. Des précautions spéciales sont nécessaires pour le dosage du soufre. Dans les mêmes conditions, lorsqu'on évite tout entraînement de matière solide par les vapeurs et les gaz qui se dégagent pendant l'incinération, il ne se produit pas de pertes sensibles de phosphore.

« Nous terminerons en indiquant comment nous avons effectué les incinérations à l'air libre.

« La capsule de platine contenant la substance est placée sur un têt en terre que l'on chauffe avec un fourneau à gaz. La capsule est recouverte d'un entonnoir en verre renversé, que l'on maintient légèrement soulevé au-dessus de la capsule. On chauffe graduellement en commençant avec une flamme aussi faible que possible, de manière à produire un dégagement lent de vapeurs et de gaz. Quand il a cessé, on porte le fond de la capsule au rouge naissant pendant quelques instants, afin d'achever la décomposition de la matière organique. On lave le charbon à l'eau chaude, en décantant la liqueur sur un filtre en papier ne laissant, après incinération, qu'un poids de cendres négligeable; trois ou quatre lavages avec une petite quantité d'eau suffisent. On introduit dans la capsule le filtre avec ce qu'il contient, on sèche et l'on chauffe à une température voisine du rouge sombre. L'incinération s'effectue assez rapidement. On réunit la liqueur de lavage aux cendres; on évapore à sec et l'on pèse, ou bien on traite le résidu par l'acide azotique pour en faire l'analyse.

« Quand le traitement par l'acide azotique fait apparaître de petites parcelles de charbon, on les sépare par filtration et on les incinère pour réunir les cendres au reste de la matière. Ce charbon contient encore de l'acide phosphorique malgré le lavage avec une liqueur acide.

« Pour le dosage du phosphore, nous considérons comme avantageux de mélanger intimement la matière avec une quantité de lait de chaux suffisante pour la mouiller dans toutes ses parties. On opère l'incinération après dessiccation du mélange. »

— Sur un champ magnétique tournant, constitué à l'aide de deux bobines Ruhmkorff. Note de M. Wilfrid de Fonvielle, présentée par M. Mascart.

— Sur certaines aires ellipsoïdales. Note de M. Georges Humbert.

— Sur une nouvelle machine à calculer. Note de M. Léon Bollée. Recommandée à la commission du budget.

— De la solubilité simultanée des chlorures de potassium et de sodium. Note de M. A. Étard.

« Les solutions salines peuvent réagir entre elles par précipitation sans qu'il y ait

échange chimique d'éléments, mais seulement variations des quantités d'eau disponibles à titre de dissolvant pour un sel donné. C'est ainsi, comme je l'ai montré dès 1884, que les solutions roses de chlorure de cobalt ou vertes de chlorure de nickel passent à la coloration bleue ou jaune qui caractérise ces sels anhydres, quand on les additionne d'une solution froide en excès de chlorure de calcium ou de magnésium à saturation. Les chlorures de baryum et de strontium en solution sont *totalement* précipités à l'état d'hydrates par le chlorure de calcium dissous. Il y a là une manière d'être spéciale des sels agissant par voie de double décomposition simplement à titre de solutions, et sans que les échanges chimiques ordinaires interviennent.

« Pour étudier d'une façon régulière ces précipitations que subissent plus ou moins complètement les corps dissous mis en présence, j'ai choisi le couple formé par les chlorures de potassium et de sodium qui sont réputés sans action chimique. »

— Sur une application de la thermochimie. Note de M. Alb. Colson, présentée par M. Schützenberger.

« Par les procédés habituels de la chimie pure, il est long et difficile de démontrer l'identité ou la dissemblance des fonctions alcalines dans un alcaloïde polybasique. Dans le cas de la nicotine, la thermochimie donne rapidement de précieuses indications qui portent à admettre une dissymétrie dans la constitution de cet alcaloïde. »

— Sur les myélocytes des Poissons. Note très importante de M. Joannès Chatin, présentée par M. Milne-Edwards.

— Sur la continuité de l'épithélium pigmenté de la rétine avec les segments externes des cônes et des bâtonnets, et la valeur morphologique de cette disposition chez les vertébrés. Note de MM. Raphaël Dubois et J. Renaut, présentée par M. Chauveau.

— Sur le strabisme. Note de M. H. Parinaud, présentée par M. Charcot.

— Sur la morphologie et la biologie du champignon du muguet. Note de MM. Georges Linossier et Gabriel Roux, présentée par M. Chauveau.

— Activité composée des diverses digitalines. Note de M. G. Bardet.

La digitaline cristallisée et la digitaline amorphe du Codex sont solubles dans le chloroforme; elles ont une activité identique. La *digitoxine* allemande, incomplètement soluble, est moins active. Enfin, la *digitaléine* française et la *digitaline* allemande, insolubles dans le chloroforme, ont une activité vingt ou trente fois moindre que celle de la digitaline du Codex.

Séance du 18 novembre. — Sur la chaleur animale et sur les chaleurs de formation et de combustion de l'urée; par MM. Berthelot et P. Petit.

Pour définir avec rigueur et dans le détail la production de la chaleur animale, il est indispensable de savoir à quelle quantité de chaleur développée répond la production de l'urée dans l'organisme; l'urée étant, après l'acide carbonique, la principale forme sous laquelle le carbone est éliminé en dehors de l'économie, et la forme fondamentale d'élimination de l'azote. La quantité de chaleur en question dépend à la fois de la chaleur de formation de l'urée et de celle des principes qui l'engendrent. C'est un champ de recherches où il reste encore beaucoup à faire, et M. Berthelot a commencé à y porter la lumière.

— Note sur l'orbite de la comète périodique de Winnecke, par M. H. Faye. C'est l'analyse d'un mémoire de M. de Haerdtl.

— L'abbé Tondini donne lecture d'une note relative au méridien initial et à l'heure universelle.

— MM. G. Mouton et V. Maisot adressent une note relative à un chemin de fer à aiguille automatique.

— M. Faye offre à l'Académie la IIe partie du tome Ier de la « Bibliographie générale de l'Astronomie » de MM. Houzeau et Lancaster.

— Étude expérimentale des passages et occultations de satellites de Jupiter. Note de M. Ch. André, présentée par M. Mascart.

— Recherches sur l'application de la mesure du pouvoir rotatoire à l'étude des combinaisons qui résultent de l'action de l'acide malique sur le molybdate de soude. Note de M. D. Gernez, présentée par M. Darboux.

— De l'examen ophtalmoscopique du fond de l'œil chez les hypnotiques. Note de MM. Luys et Bacchi.

L'état spécial d'hyperhémie de la rétine est un nouveau signe physique, important à constater.

REVUE INDUSTRIELLE ET BREVETS DIVERS

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES.

Brevet D n° 3799.

Inscrit le 12 avril 1889. — Exposé le 1er juillet 1889.

Procédé pour préparer la dinitrodibenzylebenzidine et la tolidine correspondante et pour la transformer en diamidodibenzylebenzidine ou tolidine.

Par Dahl et Ce, à Barmen.

Objet du brevet :

Procédé de préparation de la dinitrodibenzylebenzidine et de la dinitrodibenzyletolidine et transformation de ses composés en diamidodibenzylebenzidine et en diamidodibenzyletolidine, en chauffant 1 molécule de benzidine ou de tolidine avec 2 molécules de chlorure de benzyle paranitré en suspension dans l'eau, à 100° centigrades environ, et en soumettant ces produits nitrés à la réduction.

Description :

Dans une marmite émaillée avec agitateur et réfrigérant à reflux, on chauffe pendant trois ou quatre jours à 100°.

Benzidine	18 kil. 4
Chlorure de benzyle paranitré	34 —
Eau	70 —

Déjà après quelques heures de chauffage la masse d'abord poisseuse se fragmente et elle finit par se résoudre en une poudre ténue de dinitrodibenzylebenzidine. On purifie en décoctionnant deux fois à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique qui dissout la benzidine non transformée.

Pour réduction, on traite par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Brevet F n° 3800.

Inscrit le 22 septembre 1888. — Exposé le 1er juillet 1889.

Matières colorantes violettes du groupe des safranines.

Par la Société Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst-sur-Mein.

Objet du brevet :

Le procédé consiste à oxyder, au moyen de bioxyde de manganèse ou d'acide chromique des liqueurs contenant :

1. — 1 molécule de para-amidodiphénylamine et 2 molécules d'orthotoluidine.
2. — 1 — — 2 molécules d'aniline.
3. — 1 — — 2 molécules de xylidine.
4. — 1 molécule de para-amidophényle-paratolylamine et 2 molécules d'orthotoluidine.
5. — 1 molécule d'acide para-amidodiphénylamine sulfonique et 2 molécules d'orthotoluidine.
6. — 1 molécule d'acide para-amidodiphénylamine sulfonique avec 1 molécule d'acide sulfanilique et 1 molécule d'orthotoluidine.

Description :

Exemple : Dans :

Eau	4,000 litres.

On dissout :

Chlorhydrate de paraamidodiphénylamine	8 kil. 800
Chlorhydrate d'orthotoluidine	12 kil. 800
Chlorure de zinc	32 kil.

On oxyde à froid avec :

Bichromate de sodium	12 kil.

ou avec une quantité équivalente de bioxyde de manganèse en pâte. On chauffe la liqueur à 90° pendant deux heures, filtre et sale. Cette safranine teint le coton mordancé en tannin et la soie en violet.

Les autres mélanges indiqués dans l'exposé ci-dessus donnent des matières colorantes analogues.

L'acide para-amidodiphénylaminesulfonique s'obtient en dissolvant 1 partie de l'amine dans trois parties d'acide sulfurique à 66° Baumé, chauffant à 170° et précipitant par l'eau le sulfoconjugué formé.

Ces couleurs sont spécialement propres à teindre la soie en blanc (c'est-à-dire à couvrir le jaune de la soie par une nuance complémentaire). Elles se distinguent avantageusement des pigments employés jusqu'ici dans ce but, par leur solidité à la lumière.

Brevet F n° 3872.

Inscrit le 12 novembre 1888. — Exposé le 1er juillet 1889.

Perfectionnement dans la préparation des couleurs azoïques teignant directement la laine en noir.

Addition au brevet n° 3820.

Par la Société Farbenfabriken, anciennement Friedr. Bayer et Ce, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Le perfectionnement consiste à remplacer l'acide disulfonique de la β-naphtylamine indiqué dans le brevet principal par l'acide α-naphtylaminedisulfonique de Dahl (brevet n° 41957).

Description :

Le procédé est exactement celui du brevet principal. L'acide de Dahl est employé en solution alcoolique.

La matière colorante formée teint la laine en beau bleu noir foncé.

Brevet F n° 4072.

Inscrit (date non indiquée). — Exposé le 1er juillet 1889.

Nouvelles matières colorantes basiques bleues.

Par la Société FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et Ce, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Préparation de nouvelles matières colorantes basiques consistant à faire agir à une température de 150-180°, avec le concours d'un agent de dilution comme la diméthylaniline, l'α ou la β-naphtylamine ou la glycérine :

1° L'une des couleurs azoïques résultant de l'union de l'un des diazodérivés ci-dessous (tableau *A*) et de l'une des oxyamines du tableau *B*, ou avec un sel de ces oxyamines, sur une des amines du tableau *C*.

2° L'une des couleurs azoïques résultant de l'union de l'un des diazodérivés du tableau *A* et de l'une des amines du tableau *D* (ou un sel de ces amines) sur l'une des amines du tableau *E*.

3° L'une des couleurs azoïques formée par l'union d'un diazodérivé du tableau *A* et une amine du tableau *F* sur une amine du tableau *G*.

4° L'une des couleurs azoïques formée par l'union d'un diazodérivé du tableau *A* et une amine du tableau *H* sur une amine du tableau *I*.

DIAZODÉRIVÉS.

Tableau *A :* diazobenzol ; ortho, méta ou paradiazotoluol ; diazoxylol.
α-diazonaphtaline : β-diazonaphtaline.
Tétrazodiphényle, tétrazoditolyle.
Acides diazobenzolsulfoniques.
Acides α-diazonaphtalinesulfoniques.

AMINES UNIES AUX DIAZODÉRIVÉS DE *A* POUR FORMER LES COULEURS AZOÏQUES.

Tableau *B :* Métaoxymonométhylaniline.
Métaoxymonoéthylaniline.
Tableau *D* : Métaoxydiméthylaniline.
Métaoxydiéthylaniline.
Tableau *F* : α-naphtylamine.
Monométhyle-α-naphtylamine ou monoéthyle-α-naphtylamine.
Diméthyle-α-naphtylamine ou diéthyle-α-naphtylamine.
Tableau *H :* mêmes amines qu'au tableau *F*.

AMINES SUR LESQUELLES ON FAIT AGIR LES COULEURS AZOÏQUES RÉSULTANT DE L'UNION D'UN DIAZODÉRIVÉ DE *A* AVEC UNE AMINE DE *B. D. F. H.*

Tableau *C* : α-naphtylamine.
Monométhyle-α-naphtylamine.
Monoéthyle-α-naphtylamine.
Diéthyle-α-naphtylamine.
Diméthyle-α-naphtylamine.
Tableau *E* : Mêmes amines qu'au tableau *C*.
Tableau *G* : Métaoxymonométhylaniline.
Métaoxymonoéthylaniline.
Tableau *I* : Métaoxydiméthylaniline.
Métaoxydiéthylaniline.

Description :

Rien à dire de la première partie du procédé consistant à engendrer une matière

colorante azoïque par l'union d'un diazodérivé avec une amine. Les procédés sont connus.

Pour la cuite de ces azoïques avec une amine pour formation d'une nouvelle matière colorante bleue basique, nous détachons de la longue description du brevet l'exemple suivant :

On fait une bouillie avec :

Benzolazométaoxydiméthylaniline (azoïque formé avec le diazobenzol et la métaoxydiméthylaniline)	12 kil.
Chlorhydrate de diéthyle-α-naphtylamine	12 kil.
Acide chlorhydrique à 33 pour 100	6 kil.
Glycérine	9 kil. 5

On chauffe, en remuant, à 160-165°. Lorsque l'eau de la glycérine et de l'acide s'est évaporée, la cuite change de couleur, passe du jaune orangé au brun, puis au vert noir, et en même temps s'épaissit. Plus tard, elle se fluidifie de nouveau, dégage un peu de gaz et vire au bleu; ce temps de la réaction est rapide et l'on voit bientôt se former des cristaux, en petits feuillets, à bel éclat métallique vert, de la nouvelle matière colorante.

On verse la fusion dans 150 litres d'eau et l'on purifie par dissolution dans beaucoup d'eau chaude et cristallisation.

Le chlorhydrate est peu soluble dans l'eau froide, mieux soluble dans l'alcool qu'il colore en beau bleu foncé avec fluorescence rouge. La base est soluble dans l'alcool et dans l'éther en rouge avec fluorescence jaune brune. Le sulfate est assez soluble dans l'eau chaude.

En partant de couleurs azoïques sulfoconjuguées, on obtient des matières colorantes bleues plus solubles, soit sous forme de chlorhydrate ou de sulfate, soit à l'état de sulfonate alcalin.

Brevet W n° 5840.

Inscrit le 12 janvier 1889. — Exposé le 1er juillet 1889.

Procédé pour préparer l'acide amido-β-naphtoldisulfonique et l'acide α-β-dioxynaphtalinedisulfonique correspondant.

Par le docteur O.-N. Witt, à Westend-Charlottenburg.

Objet du brevet :

1° Préparation du sel de sodium acide de l'acide amido-β-naphtoldisulfonique en réduisant au moyen d'une solution acide de chlorure stanneux les matières colorantes azoïques préparées avec les disulfonaphtols, savoir : orangé G; ponceau 2 G; orangé III; ponceau GF; ponceau RT; ponceau G; écarlate G; ponceau 2 R et ponceau 3 R; rouge de phénétol; coccinine B; rouge de crésol; ponceau cristal; rouge solide B; Bordeaux G et B; thiorubine; nouvelle coccine; rouge solide D; bleu de benzidine.

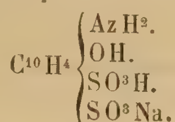
Les produits obtenus par réduction sont déplacés par le sel.

2° Préparation de sels des acides disulfoniques de l'α-β-dioxynaphtaline par l'ébullition des sels de sodium acides obtenus suivant le § 1 avec de l'eau.

Description :

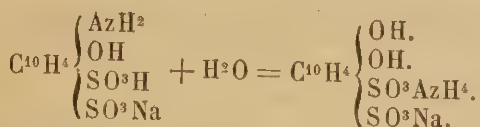
On prend par exemple la couleur connue sous la dénomination commerciale d'orangé G (sel de sodium de l'acide aniline azo-β-naphtoldisulfonique) : 40 kilogrammes, que l'on dissout dans 250 litres d'eau bouillante. On ajoute une dissolution de 45 kilogrammes de sel d'étain dans 50 litres d'acide chlorhydrique de poids spécifique 1.19.

La décoloration se produit bientôt. Avec 60 kilogrammes de sel marin, on déplace le sel acide de l'acide amidonaphtoldisulfonique :



$$C^{10}H^4\begin{cases}AzH^2.\\OH.\\SO^3H.\\SO^3Na.\end{cases}$$

Ce sel, bouilli en solution aqueuse, éprouve une transposition moléculaire suivant le schéma :



$$C^{10}H^4\begin{cases}AzH^2\\OH\\SO^3H\\SO^3Na\end{cases} + H^2O = C^{10}H^4\begin{cases}OH.\\OH.\\SO^3AzH^4.\\SO^3Na.\end{cases}$$

c'est-à-dire que le sel sodique acide de l'acide amido-β-naphtoldisulfonique se transforme, en fixant de l'eau, en sel neutre, ammoniaco-sodique de l'acide dioxynaphtalinedisulfonique correspondant.

Les choses se passent ainsi, que l'on parte d'un azoïque préparé avec le disulfonaphtol pour rouge (R) ou avec son isomère pour jaune (G).

Les dioxynaphtalines disulfoniques sont extraordinairement solubles dans l'eau. D'ailleurs, il n'est pas besoin de les extraire de leurs dissolutions pour en faire des applications industrielles. Celles-ci sont basées sur la propriété que l'auteur a découverte à ces composés de se conduire à l'égard des fibres, des tissus animaux, etc., à la manière d'un tannin.

C'est ainsi que ces liqueurs précipitent les solutions de gélatine acidulées avec l'acide acétique, qu'elles peuvent servir au tannage des peaux. Enfin, elles précipitent la plupart des matières colorantes artificielles basiques et à ce titre sont utilisables comme mordants sur coton. L'auteur dénomme les acides disulfoniques des α-β-dioxynaphtalines : acides naphtotanniques.

Brevet F n° 4131.

Inscrit le 20 avril 1889. — Exposé le 4 juillet 1889.

Procédé pour la préparation de couleurs vertes et vertes bleues de la série du vert malachite.

Addition au brevet F n° 3826.

Par la Société FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hoechst-sur-Mein.

Objets du brevet :

1° Procédé pour préparer les acides sulfoniques des monométhyle, monoéthyle, diméthyle, diéthyle-méta-amidotétralkyle diamidotriphényleméthanes consistant à faire agir, comme il est dit au brevet principal, l'acide sulfurique sur les leucobases suivantes de la série du vert malachite.

Suit une liste de 3 pages de leucobases, d'après le type :

Diéthyle-méta-amidodiéthyle dibenzylediamidotriphényleméthane symétrique.

Le lecteur imagine facilement les autres : changez diéthyle en diméthyle, en dibenzyle ou réciproquement, symétrique en dissymétrique, puis encore diéthyle en monoéthyle, monométhyle, etc., et un simple calcul sur le nombre de combinaisons ainsi possibles démontre que notre numéro mensuel ne suffirait pas à les énumérer toutes.

2° Procédé pour préparer les acides sulfoniques des carbinols correspondants aux leucobases du § 1; on opère toujours d'après les indications du brevet principal; suit une nouvelle liste.

3° Procédé pour préparer les carbinols du § 2 en oxydant la leucobase préalablement sulfoconjuguée d'après le § 1.

Brevet W n° 5886.

Inscrit le 2 février 1889. — Exposé le 4 juillet 1889.

Procédé pour préparer des couleurs azoïques teignant les mordants métalliques au moyen de l'α-β-dioxynaphtaline.

Par le docteur OTTO-N. WITT, à Westend-Charlottenburg.

Objets du brevet :

1° Préparation d'une couleur propre à teindre ou imprimer le coton avec le concours de mordants métalliques, au moyen des sels du diazobenzol et de l'α-β-dioxynaphtaline.

2° *Idem* au moyen des sels des diazonitrobenzols.

3° Préparation de couleurs au moyen des acides diazobenzolfoniques et de l'α-β-dioxynaphtaline; ces couleurs teignent la laine avec le concours de mordants métalliques.

4° *Idem* au moyen du diazodérivé de l'acide β-naphtylaminemonosulfonique dit de Brœmer et de l'α-β-dioxynaphtaline.

5° *Idem* au moyen du diazodérivé de l'acide β-naphtylamine sulfonique peu soluble obtenu par sulfoconjuguaison directe de la β-naphtylamine et de l'α-β-dioxynaphtaline.

6° *Idem* au moyen du diazodérivé de l'acide naphtionique de Piria.

Brevet F n° 4049.

Procédé pour préparer des combinaisons iodées du thymol et du β-naphtol.

Par la Société FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et Ce, à Elberfeld.

Objets du brevet :

I. Procédé pour préparer l'iodure de thymol, l'iodure de thymol iodé et l'iodure de β-naphtol :

1° En ajoutant à une solution aqueuse d'iode dans l'iodure de potassium à une température de 10 à 30° centigrades une solution alcaline de thymol ou de β-naphtol.

2° En ajoutant à une solution alcaline des phénols (thymol ou β-naphtol) des iodures alcalins et des agents capables d'en déplacer l'iode, comme le chlore, les hypochlorites alcalins ou du chlorure de chaux.

II. Procédé pour transformer les iodures de thymol et de thymol iodé en iodothymols consistant à traiter, surtout à l'ébullition, les iodures obtenus suivant le § 1 par les alcalis caustiques, les hyposulfites ou les sulfites.

Description :

A) On mélange, en remuant bien, à une température de 15-20° centigrades, les deux solutions suivantes :

1	Thymol	1 kil. 5
	Soude solide	1 kil. 2
	Eau	10 litres.
2	Iode	6 kil.
	Iodure de potassium	9 kil.
	Eau	10 litres.

Il se produit aussitôt un volumineux précipité rouge brun d'iodure de thymol iodé que l'on filtre, lave et sèche à la température ordinaire. Ce corps est en poudre amorphe, brune, inodore, peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther. Dans le tube capillaire, il se colore en brun foncé vers 60°, s'affaisse ensuite et fond vers 110° en dégageant de l'iode.

Un atome d'iode de ce produit est fixé à l'oxygène phénolique et se dégage peu à peu par simple exposition à l'air. On peut transformer instantanément cet iodure de thymol iodé en thymol monoiodé par l'action de l'hyposulfite de sodium en solution aqueuse à 50° centigrades.

L'iodothymol est une poudre blanche, absolument insoluble dans l'eau, sans odeur ni saveur, éprouvant vers 110° un commencement de fusion.

B) *Préparation de l'iodure de thymol.*

En opérant comme ci-dessous avec les proportions suivantes :

1	Thymol	1 kil. 5
	Soude solide	1 kil. 8
	Eau	10 litres.
2	Iode	5 kil. 1
	Iodure de potassium	9 kil.
	Eau	10 litres.

On obtient un iodure de thymol qui se distingue de l'iodure d'iodothymol préparé suivant A, d'abord par sa couleur plus foncée, puis par ses réactions à la chaleur; au lieu de se foncer vers 60° centigrades, sa couleur s'éclaircit au contraire pour reparaître vers 90°. A 135° environ, il fond en se décomposant et formant une masse pâteuse brune.

Traité par les alcalis ou les hyposulfites, cet iodure se transforme en un iodothymol incolore, différent de celui qui se produit suivant le procédé A. Cet iodothymol ne fond que vers 160-170°.

On obtient de même un iodure de β-naphtol et un β-naphtol iodé.

Procédé pour préparer des azoïques teignant sur mordants métalliques, au moyen de la β-naphtohydroquinonesulfoconjuguée.

Par le docteur Otto-N. Witt, à Westend-Charlottenburg.

Objets du brevet :

Préparation de couleurs azoïques teignant sur mordants métalliques au moyen de l'acide β-naphtohydroquinone sulfonique uni au dérivé diazoïque de :

1° L'acide sulfanilique;
2° L'acide naphtionique:
3° L'acide β-naphtylamine-α-monosulfonique (acide peu soluble obtenu par sulfoconjugaison directe de la β-naphtylamine).
4° L'acide β-naphtylamine-β-monosulfonique, dit de Brœmer.
5° L'acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique.
6° L'acide naphtylaminedisulfonique (du D. R. P., n° 27346).
7° L'acide naphtylaminedisulfonique (du D. R. P., n° 41957).

Description :

La méthode de préparation est connue.

Le produit de la combinaison 1 teint la laine chromée, sur bain légèrement acétique, en nuances rouges violettes.

Le produit de la combinaison 2 en gris bleu ou violet foncé.

Le produit de la combinaison 3 en gris pur ou gris violet, etc.

Brevet F n° 4092.

Inscrit le 8 avril 1889. — Exposé le 8 juillet 1889.

Procédé pour préparer des couleurs solubles à l'eau de la nature des indulines.

Par la Société FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et C°, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Préparation de couleurs solubles à l'eau, de la nature des indulines, obtenues en fondant ensemble, à une température de 150-180°, la paraphénylènediamine ou la paratolylènediamine, ou leurs produits de substitution avec la quinone, le chloranile, la dichloronaphtoquinone, la quinonimide ou la naphtoquinonimide.

Description :

On fond ensemble :

Paraphénylènediamine......	3 kil.
Chloranile......	1 kil.

On maintient pendant quelque temps à 170-180°. La réaction est terminée lorsqu'un échantillon de la cuite se dissout en bleu vert dans l'acide chlorhydrique étendu.

La cuite refroidie est moulue, débarrassée par décoction à l'eau de l'excès de paraphénilènediamine, reprise par l'acide chlorhydrique dilué. La matière colorante est déplacée par le sel.

On opère de même pour tous les autres composés énumérés ci-dessus.

Brevet C n° 2883.

Inscrit le 27 mars 1889. — Exposé le 11 juillet 1889.

Procédé pour préparer des oxy-éthers de l'α-naphtylamine et de ses acides sulfoconjugués.

Par L. CASSELLA et C° à Francfort.

Objets du brevet :

1° Préparation des éthers méthylés, éthylés, amylés ou benzylés des α-amidonaphtols par la réduction des éthers correspondants des nitronaphtols.

2° Préparation des acides sulfoniques des bases indiquées au § 1 par la réduction des éthers correspondants des nitronaphtols sulfoconjugués.

Description :

On obtient les éthers des nitronaphtols en éthérifiant les mononitronaphtols ou bien en nitrant les éthyle, méthyle, amyle ou benzylenaphtols.

On nitre, par exemple, avec :

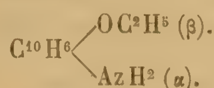
Ether β-naphtol éthylique......	17 kil. 2
Acide nitrique à 40° Baumé......	50 kil.

température 30-40° centigrades. Le produit brut contient deux isomères faciles à séparer par cristallisation. L'un, le plus abondant, fond à 105°; l'autre à 80° centigrades. Pratiquement, on peut se dispenser de séparer ces corps.

Pour l'α-naphtol, on nitre en solution acétique.

Les bases correspondantes se préparent par réduction au moyen du fer et de l'acide chlorhydrique. Celle qui dérive de l'éthyle-β-nitronaphtol fondant à 105° est en prismes incolores, point de fusion, 50°; distillable sans décomposition, insoluble dans l'eau,

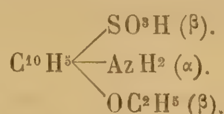
soluble dans l'alcool et dans l'éther auxquels elle communique une fluorescence violette. Sa composition répond à la formule :



Les sels cristallisent aisément.

On peut préparer les sulfoconjugués de ces bases par attaque directe; mais on obtient de meilleurs résultats en réduisant les éthers des nitrosulfonaphtols qui se produisent aisément en nitrant les éthers des acides β-naphtolsulfoniques. Ces derniers peuvent être obtenus soit en éthérifiant les sulfonaphtols, soit en sulfoconjuguant les éthers du naphtol.

L'éther éthylique de l'α-amidosulfo-β-naphtol a pour formule :



il est en aiguilles incolores.

Brevet G n° 5286.

Inscrit le 25 février 1888. — Exposé le 15 juillet 1889.

Procédé pour préparer des couleurs du triphénylemétháne qui teignent les fibres mordancées.

Par JOH.-RUD. GEIGY, à Bâle.

Objets du brevet :

Procédé pour préparer des acides tricarboniques de l'aurine et de ses homologues par l'oxydation simultanée de l'acide salicylique ou de l'acide β-crésotique (homosalicylique) et de l'un des composés suivants :

Alcool méthylique, méthylal, aldéhyde formique.
Acide dioxydiphénylemétháne dicarbonique.
Acide dioxyditolylemétháne dicarbonique.

Cette oxydation se fait en solution sulfurique concentrée au moyen de l'acide nitreux. Les couleurs ainsi obtenues sont transformées en leurs sels ammoniacaux.

Description :

Bornons-nous à citer, comme exemple, la préparation de l'acide *aurinetricarbonique*. Dans une solution préparée avec :

Acide salicylique	2 parties
Acide sulfurique concentré	15 —
Alcool méthylique	4 —

et chauffée à 60-70°, on introduit :

Nitrite de sodium solide	1 partie 1/2.

Il se produit un fort bouillonnement, de l'oxyde d'azote se dégage et la masse se colore en jaune rouge foncé, puis en vert à éclat métallique. En ajoutant de l'eau, on provoque la séparation de la matière colorante formée en flocons rouges.

On purifie en lavant à l'eau bouillante, dissolvant dans la soude caustique étendue et chauffant jusqu'à ce que la liqueur soit cramoisie pure et précipitant à nouveau par l'acide chlorhydrique.

Cette couleur est en une poudre rouge, à reflets métalliques verts, soluble dans les

alcalis caustiques en rouge carmin, dans l'ammoniaque en brun. Les acides forts, mais non l'acide acétique, la déplacent de ces dissolutions. Elle fournit avec les oxydes métalliques des laques très vivement colorées. La laque chromique notamment se distingue par sa résistance au savon.

On obtient de même les dérivés tricarboniques des homologues et des produits de substitution de l'aurine.

Brevet B nº 9663.

Inscrit le 27 mai 1889. — Exposé le 15 juillet 1889.

Procédé pour teindre et imprimer avec la gallacétophénone.

Par la Société Badische anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Objet du brevet ;

Procédé pour teindre et imprimer avec la gallacétophénone en opérant avec ce pigment comme avec les couleurs d'alizarine, c'est-à-dire en teignant ou imprimant sur laine, soie ou coton avec le concours des mordants de chrome, alumine, étain, chaux ou fer.

Description :

Notre invention consiste à avoir rendu pratique l'emploi de la gallacétophénone comme matière colorante, grâce à l'emploi de méthodes de teinture ou d'impression appropriées (1).

La gallacétophénone monte en jaune verdâtre sur les mordants d'alumine ou d'étain ; en jaune brun sur le chrome, en noir sur le fer. L'addition d'un sel de chaux au bain de teinture est avantageuse pour le développement de la couleur.

Pour teindre en gallacétophénone sur coton aluné, on se sert avec succès des fibres préparées pour rouge turc. On teint au bouillon, pendant deux heures, en ajoutant de l'acétate de chaux.

Pour l'impression sur coton, on se sert, pour les diverses nuances, des compositions :

1° *Pour jaune.*

Gallacétophénone, pâte à 10 pour 100	37 kil. 500
Rhodanate d'alumine à 19° Baumé	15 litres
Acétate de chaux à 10° Baumé	7 lit. 5
Acide acétique à 6° Baumé	7 lit. 5
Épaississant	32 kil. 500
	100

2° *Pour jaune brun.*

Gallacétophénone, pâte à 10 pour 100	37 kil. 500
Rhodanate de chrome à 24° Baumé	15 litres
Acide acétique à 6° Baumé	7 lit. 5
Épaississant	40 kil.
	100

---

(1) Ce brevet est encore un bel exemple de l'abus que nous avons déjà signalé, et qui semble prendre pied en Allemagne, lequel consiste à se faire breveter pour l'application à tel ou tel pigment de méthodes de teinture ou d'impression vieilles comme le monde. Nous n'en reparlons qu'à cause de la notoriété et de l'importance de la maison qui demande ce singulier brevet. Il est difficile d'admettre, s'il y a encore des juges à Berlin, qu'un teinturier soit tenu de payer patente à la B. A. und S. Fabrik, pour avoir le droit de mordancer en fer ou alumine une fibre qui devra être passée en alizarine, par exemple, et remontée à la gallacétophénone !

3° *Pour noir.*

Gallacétophénone, pâte à 10 pour 100	37 kil. 500
Acétate de fer à 15° Baumé	15 litres
Acide acétique à 6° Baumé	7 lit. 5
Épaississant	40 kil.
	100

Les opérations d'impression, celles subséquentes de vaporisage, lavage, décreusage, etc., sont absolument analogues à celles que l'on pratique pour les couleurs d'alizarine. Les étoffes imprimées sont séchées, vaporisées avec ou sans pression, lavées, savonnées comme d'habitude.

On obtient de même, suivant les méthodes connues, des nuances jaunes orangées, brunes, noires sur la laine et sur la soie.

Brevet C n° 2894.

Inscrit le 3 avril 1889. — Exposé le 28 mai 1889.

Objet du brevet :

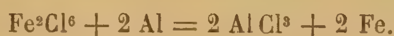
Procédé pour purifier les chlorures doubles d'aluminium et en éliminer le fer; consistant à traiter ces chlorures doubles fondus par un métal ayant plus d'affinité pour le chlore que le fer. On peut employer à cet effet l'aluminium, le sodium, le potassium ou le magnésium, qui déplacent le fer à l'état métallique.

Description :

Pour procéder à la purification on traite de préférence les chlorures bruts fondus par l'aluminium en quantité suffisante pour fixer le chlore contenu dans la masse à l'état de chlorure ferreux ou ferrique.

L'aluminium agit à température assez basse (un peu au-dessus du point de fusion du chlorure de fer).

Exemple. — On fond 1000 parties (livres anglaises) dans une grande marmite en fer. On prélève dans la masse un échantillon dans lequel on dose le fer aussi rapidement que possible. Dans la pratique, on admet que tout le fer se trouve à l'état de perchlorure, ce qui est en effet le cas général et l'on calcule d'après cette analyse la quantité d'aluminium à ajouter à la masse pour déplacer tout le fer, en vertu de l'équation :



$$Fe^2Cl^6 + 2\,Al = 2\,AlCl^3 + 2\,Fe.$$

La proportion Fe : Al = 56 : 27 indique par exemple, pour une teneur des chlorures en 5 pour 100 de fer, qu'il faudra employer 2.44 pour 100 d'aluminium.

Ce métal est employé sous forme de limaille, de grenaille, bandes ou toute autre convenable. Après quelques minutes de contact on voit pâlir et disparaître la couleur jaune du bain en fusion. Le fer se dépose assez rapidement et peut être séparé par décantation de la liqueur claire. Le fond du récipient est traité à part et on en sépare le chlorure aluminique soit par le filtre soit par distillation.

Le produit purifié est de couleur blanche et bien moins déliquescent que le produit brut.

Si l'on veut employer le sodium au lieu de l'aluminium on en devra prendre 6.6 parties en remplacement de 2.44 parties d'aluminium.

On peut d'ailleurs séparer le fer au moyen d'autres métaux, mais ceux-ci se dissolvent et leurs sels restent mélangés au chlorure double, ce qui peut avoir des inconvénients dans certains cas.

Brevet H n° 8521.

Inscrit le 20 décembre 1888. — Exposé le 24 juin 1889.

Procédé pour séparer le chlore des mélanges gazeux qui en contiennent au moyen de la liquéfaction.

Par le docteur CH. HEINZERLING, à Biedenkopf.

Objet du brevet :

1) Le procédé consiste à refroidir au moyen d'air frais ou d'eau le mélange gazeux, à le dessécher et à en enlever les constituants acides, à le comprimer ensuite à 1/3 — 3/12 atmosphères, puis, après l'avoir ramené à une température de 30°-50°, à le laisser se détendre brusquement dans un condensateur ; la chaleur absorbée par l'expansion du gaz étant empruntée à la masse gazeuse elle-même, il en résulte un abaissement de température suffisant pour réduire le chlore à l'état liquide ou solide.

Description :

Elle reproduit sans les préciser les indications de l'exposé ci-dessus. Il y est seulement expliqué de plus que le mélange gazeux froid résultant de la détente et aussi dépourvu que possible de chlore est employé à absorber la chaleur dégagée par la compression.

Brevet G n° 5265.

Inscrit le 9 février 1889. — Exposé le 20 juillet 1889.

Procédé pour décomposer le sel ammoniac par un sulfate acide et pour régénérer le sulfate acide employé.

Par H. GILLOTEAUX, à Chauny (Aisne).

Objet du brevet :

Procédé pour préparer la soude à l'ammoniaque caractérisé par la mise en liberté du chlore (acide chlorhydrique) qu'on laissait jusqu'ici sous la forme de chlorure de calcium sans valeur. A cet effet le chlorure d'ammonium est traité par un bisulfate ou un sulfate acide qui en déplace l'acide chlorhydrique que l'on peut employer directement à la préparation du chlore. Le sulfate neutre formé est transformé à nouveau en sulfate acide avec récupération de l'ammoniaque qui retourne en fabrication.

Description :

On prépare le sulfate acide d'ammoniaque en chauffant, dans un cylindre de fonte, à 200° environ, du sulfate neutre qui se scinde en sulfate acide et ammoniaque qui se dégage. Pour réduire les pertes d'ammoniaque par réduction (?) il convient d'opérer avec une atmosphère convenablement chargée de vapeur d'eau. Lorsque le dégagement d'ammoniaque s'arrête, on cesse de chauffer et l'on fait couler sur une solution convenable le sulfate acide fondu.

Pour décomposer le sel ammoniac au moyen de ce sulfate acide, on emploie le sel sec obtenu par évaporation, cristallisation, etc., que l'on mélange au sulfate acide grossièrement broyé. Les proportions doivent être telles que l'acide libre du bisulfate soit en excès. On chauffe doucement et le gaz chlorhydrique se dégage presque aussitôt et bien régulièrement. On le purifie en le faisant passer dans un tour où coule de l'acide sulfurique à 66° Baumé, qui retient l'ammoniaque entraînée.

Le gaz chlorhydrique est condensé ou employé directement à la fabrication du chlore ; quant au sulfate neutre formé, il est traité comme on l'a dit plus haut, scindé en ammoniaque et en sulfate acide qui servent à de nouvelles opérations.

Brevet R n° 5219.

Inscrit le 4 mars 1889. — Exposé le 23 mai 1889.

Nouvel alliage dit « nickel-étain » pour la fabrication des syphons, robinets, et, en général, de tous les vases ou objets habituellement fabriqués avec l'étain.

Par D.-J. Reitz, M. Birkowitz et J. Bichler, à Budapest.

Objets du brevet :

Procédé pour préparer un alliage nickel-étain, consistant à chauffer au rouge 30 à 50 décagrammes de nickel, ajouter 1 kilogramme d'étain pur, chauffé à 150° environ (1) ; puis, après que ces deux métaux se sont unis chimiquement, à diluer cet alliage riche dans 99 kilogrammes d'étain, chauffé à 150° (2).

Description :

Rien à ajouter à l'exposé ; dans la masse d'étain fondue on prélève environ 1 kilogramme que l'on allie à part au nickel, puis on réunit le tout et on agite vivement. Cet alliage convient à tous les usages auxquels on applique l'étain pur. Il n'est pas dit avec quels avantages il doit le remplacer.

Brevet L n° 5341.

Inscrit le 28 mars 1889. — Exposé le 31 mai 1889.

Perfectionnement dans la fabrication de la nitro-glycérine.

Par Liebert, à Berlin.

Objets du brevet :

Procédé pour fabriquer la nitro-glycérine en ajoutant au mélange nitro-sulfurique du sulfate ou du nitrate d'ammoniaque.

Description :

L'auteur a reconnu que les décompositions subites qui s'observent quelquefois dans la fabrication de la nitro-glycérine sont dues uniquement à la présence de l'acide nitreux dans le mélange, acide nitreux préexistant ou formé par des réactions secondaires.

Le danger qui en résulte est encore plus grand lorsqu'on prépare les éthers nitriques des alcools mono-atomiques. On évite cet inconvénient en ajoutant au mélange nitrifiant de l'urée ou un sel ammoniacal.

Pour la nitro-glycérine l'opération est bien plus sûre, la nitrification se fait sans danger à 30°-40° centigrades ; elle donne aussi de meilleurs rendements, lorsqu'on ajoute comme pour l'éthérification des alcools, une certaine quantité de sel ammoniacal, sulfate ou nitrate au mélange des acides nitrique et sulfurique (3).

(1-2) La copie du brevet répète plusieurs fois ce chiffre de 150°. Il doit y avoir là une erreur ; l'étain ne fondant qu'à 235° centigrades, c'est sans doute 250° qu'il faut lire.

(3) Encore un de ces brevets contre lesquels on ne saurait trop protester, qui tendent à monopoliser, au profit d'un seul, un simple tour de main, connu de longue date, et employé par tous les manipulateurs.

Brevet Q n° 167.

Inscrit le 26 septembre 1888. — Exposé le 3 juin 1889.

Procédé pour préparer une poudre de lanoline.

Par J. QUAGLIO, à Berlin.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer une combinaison de lanoline avec la magnésie calcinée ou la magnésie sous-carbonatée, dite « lanoline-magnésie » et emploi de ce produit pour la fabrication de poudres à la lanoline.

Description :

La lanoline est de tous les corps gras celui que la peau absorbe le plus aisément. A ce titre elle peut offrir de l'intérêt pour les poudres pharmaceutiques ou cosmétiques. Mais cette graisse ne peut pas être directement incorporée aux substances pulvérulentes qui forment le fond des poudres ordinaires. Pour y arriver il faut user de l'artifice suivant.

La lanoline est dissoute ou émulsionnée dans un solvant comme l'alcool éthéré, le chloroforme, l'acétone, etc.; on l'absorbe en cet état au moyen de magnésie carbonatée ou caustique et, après évaporation du solvant, on a une poudre ténue, légère qui se prête à toutes les préparations ultérieures.

Brevet R n° 5033.

Inscrit le 13 novembre 1888. — Exposé le 24 juin 1889.

Procédé pour préparer des savons durs de résine.

Par WILH. ROEDEGER, de la maison KLUGE et Ce, à Magdeburg.

Addition au brevet 45960.

Objets du brevet :

1) Perfectionnement au procédé de fabrication des savons de résine durs, d'après notre brevet n° 45960, consistant à régler l'addition du carbonate de sodium sec au résinate alcalin de manière qu'il puisse se former un hydrate solide de ce résinate, en même temps que :

a) L'on active la séparation de l'excès d'eau en chauffant vers 80° centigrades et en ajoutant au besoin 5 pour 100 environ de sel marin.

b) L'on ajoute de l'eau ou du carbonate de soude cristallisé, dans le cas où le résinate ne contient pas assez d'eau pour la formation de l'hydrate solide.

2) Application des moyens ci-dessus à la préparation des savons durs mélangés contenant jusqu'à 50 pour 100 de savons de résine.

Description :

Le procédé repose sur cette observation que les savons de résine restent mous tout aussi bien lorsqu'ils contiennent un excès d'eau que lorsque cet élément y fait défaut. La proportion d'eau doit être telle qu'il puisse se former exactement un résinate alcalin avec une teneur donnée en eau d'hydratation. Le brevet n'indique pas cette teneur et la description n'est qu'une paraphrase des indications données plus haut avec quelques considérations incompréhensibles sur la *tension des molécules* dans les savons de résine.

Brevet L n° 5181.

Inscrit le 4 janvier 1889. — Exposé le 3 juin 1889.

Procédé pour préparer des matières colorantes noires par l'action des dérivés nitrosés des amines aromatiques tertiaires sur les oxydiphénylamines.

Par A. Léonhardt et Cᵉ, à Mülheim-sur-Rhin.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer des matières colorantes qui teignent le coton mordancé en tannin, en nuances noires, par l'action de la nitrosodiméthylaniline ou de la nitrosodiéthylaniline sur :

La méta-oxydiphénylamine ;
La méta-oxyphényletolylamine (para) ;
La méta-oxyphénylexylylamine, préparée par l'action de la résorcine sur la xylidine du commerce ;
L'éthoxy-méta-oxydiphénylamine.

Description :

Le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, préparé suivant le procédé ordinaire est pressé et mis en suspension dans une solution alcoolique de la métoxydiamine. La réaction se produit à l'ébullition.

La matière colorante formée est précipitée par le sel et le chlorure de zinc. Elle est en poudre noire, facilement soluble dans l'eau.

Brevet C n° 2817.

Inscrit le 5 février 1889. — Exposé le 3 juin 1889.

Perfectionnement dans la préparation de l'acide naphtaline-α-sulfonique.

Par Chemische fabrik Grunau, près Berlin.

Objet du brevet :

Préparation d'acide napthaline-α-sulfonique en faisant agir sur la naphtaline finement divisée de l'acide sulfurique anglais mélangé d'anhydride en telles proportions que la dose d'anhydride sulfurique contenu dans le mélange ne dépasse pas 80 parties pour 128 parties de naphtaline et maintenant la température au-dessous de 70°,8.

Brevet C B n° 9549.

Inscrit le 23 avril 1889. — Exposé le 3 juin 1889.

Matières colorantes dérivées des oxykétones teignant les fibres mordancées.

Par Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen.

Objet du brevet :

Nouvelles couleurs oxykétoniques (dérivés hydroxylés des acétophénone, benzophénone ou homologues), obtenues en faisant agir molécules égales d'acide pyrogallique et d'acide propionique, butyrique, valérianique, benzoïque, parachlorobenzoïque, salicylique, méta-oxybenzoïque, para-oxybenzoïque métacrésotique, β-résorcylique, gallique ou pyrogallo-carbonique, ou bien la résorcine avec l'acide gallique, avec le concours d'agents déshydratants comme le chlorure de zinc, l'acide sulfurique, etc.

Brevet F n° 4047.

Inscrit le 7 mars 1889. — Exposé le 8 juin 1889.

Préparation de dérivés soufrés des orthodiamines.

Par FARBENFABRIKEN, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer des dérivés soufrés des orthodiamines consistant à faire agir à 100-250° centigrades sur les orthodiamines aromatiques comme l'o-phénylènediamine, de l'acide sulfureux ou du bisulfite de sodium, avec ou sans le concours d'un solvant.

Brevet F n° 4052.

Inscrit le 11 mars 1889. — Exposé le 8 juin 1889.

Procédé pour préparer l'aldéhyde camphorique.

Par la Société FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING.

Objet du brevet :

Procédé pour préparer l'aldéhyde camphorique ou le camphre formylique par l'action de l'éther éthyleformique sur le camphre ou le camphre sodé, en présence d'alkylate alcalin.

Brevet F n° 3778.

Inscrit le 1er septembre 1888. — Exposé le 13 juin 1889.

Perfectionnement dans la préparation des couleurs azoïques directes (1), de nuances jaunes, rouges et brunes.

Par la Société FARBENFABRIKEN, anciennement F. BAYER, à Elberfeld.

Objets du brevet :

1) Perfectionnement dans le procédé de préparation des couleurs azoïques de nuances jaunes, rouges, brunes et violettes, teignant directement, consistant à faire agir le tétrazodérivé d'une diamine comme la benzidine, la benzidinesulfone, la tolidine, la tolidinesulfone, les éthers du diamidodiphénol, le diamidostilbène, la paraphénylènediamine, leurs homologues ou produits sulfoconjugués sur une molécule de l'un des amines, phénols, acides, amine ou phénol-carboniques ou sulfoniques suivants :

Acide méta-phénylènediamine sulfonique ;
α-naphtylamine ou β-naphtylamine ;
Acides α ou β-naphtylamine mono ou disulfoniques ;
Phénol α ou β-naphtol ;
Acides salicylique, naphtoïque ;
Acides β ou α-naphtol mono on disulfoniques ;

et à combiner les produits intermédiaires ainsi obtenus avec une molécule de la matière colorante connue dans le commerce sous le nom de brun Bismarck.

2) Procédé pour solubiliser, par sulfoconjugaison, ceux des pigments préparés d'après le § 1, qui sont solubles dans l'alcool seulement.

---

(1) Teignant directement le coton non mordancé.

Description :

Ce brevet est une extension du brevet principal n° 46804 et de ses deux additions numéros 47066 et 47067 dont nous avons rendu compte dans le *Moniteur scientifique.*

Brevet O n° 1155.

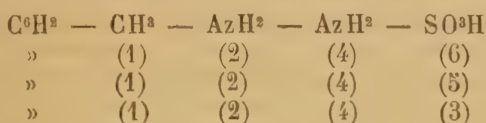
Inscrit le 20 avril 1889. — Exposé le 20 juin 1889.

Procédé pour préparer des acides sulfoniques dérivés du brun Bismarck (1).

Par K. Oehler, à Offenbach-sur-Mein.

Objet du brevet :

Procédé de préparation de couleurs azoïques brunes par la combinaison de l'un des trois acides toluylènediaminesulfoniques :



C^6H^2	— CH^3	— AzH^2	— AzH^2	— SO^3H
»	(1)	(2)	(4)	(6)
»	(1)	(2)	(4)	(5)
»	(1)	(2)	(4)	(3)

avec la métaphénylène ou la métatoluylènediamine.

Brevet F n° 4158.

Inscrit le 10 mai 1889. — Exposé le 20 juin 1889.

Procédé de préparation de la flavéosine.

Par la Société « Farbwerke », anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst-sur-Mein.

Objets du brevet :

1° Procédé pour préparer la diacétylediamidodiéthylanilinephtaléine :



$$C^{32}H^{38}Az^4O^4$$

par la condensation de :

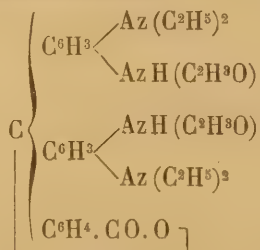
a) Une molécule d'anhydride phtalique avec deux molécules d'acétylemétaamidodiéthylaniline et une molécule d'anhydride acétique;

b) Une molécule d'anhydride phtalique avec deux molécules de métaamidodiéthylaniline et trois molécules d'anhydride acétique.

2° Transformation de la diacétylediamidodiéthylanilinephtaléine en une matière colorante jaune, dite flavéosine, par l'action de réactifs capables de provoquer la formation d'ammoniaque.

Description :

La diacétylediamidodiéthylanilinephtaléine :



---

(1) En respectant le titre : *des acides Brun-Bismarck-sulfoniques.*

traitée par l'acide sulfurique à chaud, se transforme en une matière colorante, « la flavéosine », qui teint la soie sur bains légèrement acides en nuances jaune d'or, avec une magnifique fluorescence verdâtre. Sur laine et sur coton mordancé en tannin, on obtient des nuances orangées aussi solides au lavage et à la lumière que celles de la rhodamine.

Brevet B n° 9567.

Inscrit le 29 avril 1889. — Exposé le 20 juin 1889.

Couleurs de nuances variant du rouge orseille au noir, dérivées de la dioxynaphtaline (1 — 8).

BADISCHE ANILIN ET SODAFABRICK, à Ludwigshafen.

Objet du brevet :

1° Préparation d'un azoïque fournissant sur la laine des nuances variant du rouge orseille au noir, en combinant une molécule du diazodérivé de l'acide naphtionique avec une molécule de la dioxynaphtaline (1 — 8) de Erdmann (1).

2° Préparation d'une matière colorante azoïque fournissant sur la laine des nuances variant du rouge orseille au noir, en combinant une molécule du diazodérivé de l'acide β-naphtylamine-α-monosulfonique (2) avec une molécule de la dioxynaphtaline (1 — 8) de Erdmann.

Brevet F n° 3883.

Inscrit le 22 novembre 1888. — Exposé le 23 juin 1889.

Perfectionnement dans la préparation de couleurs azoïques dérivées de la chrysoïdine et teignant le coton sur bain alcalin en nuances variant du jaune au rouge brun.

Addition au brevet n° 44954.

Par F. BAYER et Ce, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Au lieu des composants indiqués dans le brevet principal, nous combinons le tétrazodérivé de l'une des amines :

Benzidine, tolidine, diamidodiphénoléther;
Diamidostilbène, paraphénylènediamine;
Acides sulfoniques, dérivés des précédents;

avec une *chrysoïdine* obtenue par l'union de la métaphénylènediamine ou de la métatoluylènediamine avec le diazodérivé de l'une des amines :

Toluidines, xylidines, cumidine;
Acides sulfoniques dérivés;
Amidophénoléthers (anisidine, etc.);
α-naphtylamine, β-naphtylamine;
Acides sulfoniques dérivés.

---

(1) Erdmann, *Liebig's Annalen*, t. 247, p. 356.
(2) Brevet n° 20760, acide peu soluble dont le sel sodique est peu soluble dans l'alcool.

Brevet F n° 3960.

Inscrit le 28 janvier 1889. — Exposé le 24 juin 1889.

Procédé de fabrication de couleurs de la nature des indulines, solubles à l'eau.

Par MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hoechst-sur-Mein.

Objet du brevet :

Procédé pour obtenir des pigments de la nature des indulines, solubles dans l'eau, consistant à chauffer avec de la méta ou de la paraphénylènediamine, de la para ou métacrésylène (toluylène) diamine, le premier produit de la réaction de l'azophénine et de l'aniline, c'est-à-dire l'induline type $C^{24}H^{18}Az^{4}$. La température de réaction est vers 150-190° centigrades.

Brevet C n° 2773.

Inscrit le 12 décembre 1888. — Exposé le 27 juin 1889.

Perfectionnement dans la préparation des couleurs azoïques noires.

Deuxième addition au brevet n° 39029.

Par L. CASELLA et Ce, à Francfort-sur-Mein.

Objets du brevet :

1° Au lieu des acides naphtylaminesulfoniques spécifiés dans le brevet principal, nous employons l'acide β-naphtylamine-δ-disulfonique, ainsi que l'acide α-naphtylaminesulfonique des brevets n°s 40571 et 45776. Ce dernier acide est diazoté, le diazodérivé est uni à l'α-naphtylamine; le produit est diazoté à nouveau et fixé à l'acide β-naphtoldisulfonique R.

2° De même, nous unissons les dérivés diazoïques provenant de la combinaison des acides diazonaphtalinedi- ou trisulfonique et de l'α-naphtylamine, avec :

L'acide β-naphtol-δ-disulfonique;
Les acides α-naphtoldisulfoniques des brevets n°s 40571 et 45776;
Les acides naphtoldisulfoniques du brevet n° 38281;
La β (1 — 4) dioxynaphtaline;
L'α ou la β-naphtylamine.

Brevet L n° 5179.

Inscrit le 4 janvier 1889. — Exposé le 15 juillet 1889.

Couleurs coton brunes préparées avec les azoïques de la résorcine.

Par A. LEONHARDT et Ce, à Mühlheim-sur-Rhin.

Objet du brevet :

Couleurs brunes pour coton obtenues en unissant une molécule de tétrazodiphényle ou de tétrazoditolyle avec deux molécules de l'une des matières colorantes suivantes (chrysoïdines), provenant de :

Acide diazobenzolsulfonique et résorcine;
Acide orthodiazotoluolsulfonique et résorcine;
Acide diazonaphtalinesulfonique (de l'acide naphtionique) et résorcine.

Brevet F n° 4152.

Inscrit le 8 mai 1889. — Exposé le 22 juillet 1889.

Procédé pour préparer le diamidoditoluylène-oxyde.

Addition au brevet n° 4065.

Par FARBENFABRIKEN F. BAYER et Cᵉ.

Objet du brevet :

Préparation de l'oxyde de diamidoditoluylène par l'action des alcalis fondants à 230-300° centigrades, sur l'acide orthotolidinedisulfonique.

Le procédé est le même qui nous a fourni l'oxyde de diamidodiphénylène en partant de l'acide benzidinedisulfonique.

Brevet G n° 5058.

Inscrit le 22 septembre 1889. — Exposé le 25 juillet 1889.

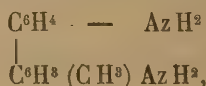
Procédé de préparation du diamidophényle-tolyle.

Par FARBENFABRIKEN et Cᵉ, à Elberfeld, et ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin.

Objets du brevet :

1) Préparation de phénylehydrazotolyle par l'action de la nitrobenzine sur l'orthotoluidine, en milieu alcalin et à chaud, environ 180°-200° centigrades et par réduction du mélange.

2) Transformation du phénylehydrazotolyte obtenu d'après le procédé indiqué au § 1 en diamidophényletolyle :



$$\begin{array}{l} C^6H^4 \ — \ AzH^2 \\ | \\ C^6H^3\,(CH^3)\,AzH^2, \end{array}$$

par l'action des acides.

Brevet A n° 2109.

Inscrit le 4 février 1889. — Exposé le 25 juillet 1889.

Préparation d'acides thionaphtolsulfoniques.

ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin.

Objets du brevet :

1° Procédé pour préparer les sels d'un nouvel acide thionaphtolsulfonique par l'action des sels du β-sulfonaphtol de Schaeffer sur les sulfures alcalins, à chaud et sous pression.

2° Procédé pour préparer les sels d'un nouvel acide thionaphtolsulfonique (B, différent du précédent A), consistant à faire bouillir avec du soufre les solutions alcalines de l'acide β-naphtolsulfonique de Schaeffer.

Brevet F n° 3868.

Inscrit le 10 novembre 1888. — Exposé le 25 juillet 1889.

Préparation d'acide bleu d'alizarine monosulfonique au moyen de l'acide anthraquinone-β-disulfonique.

Addition à la demande du brevet F n° 3843.

Par FARBENFABRIKEN F. BAYER ET Cᵉ, à Elberfeld.

Objets du brevet :

1° Notre procédé consiste à remplacer dans la préparation du bleu d'alizarine monosulfonique, l'acide anthraquinone-α-disulfonique par l'acide anthraquinone-β sulfonique, que l'on transforme.

a) En acide mononitro-alizarine-β-monosulfonique par la nitration de l'acide dioxy-anthraquinone-β-monosulfonique, d'après les procédés connus.

b) L'acide nitré du § *a* est réduit à l'état d'acide amido-alizarine-β-monosulfonique.

c) On chauffe un mélange de ces deux acides nitré et amidé, avec de la glycérine et de l'acide sulfurique (procéde Prud'homme), avec ou sans addition d'un autre corps nitré, tel que nitro-benzine, nitro-phénol, etc.

d) On transforme ce nouveau bleu en dérivé bisulfitique, suivant les méthodes connues.

2° Perfectionnement dans la nitratation des acides alizarine-α ou β-monosulfoniques, par la substitution de l'acide nitreux ou des nitrites aux acide azotique et nitrates, dans les mélanges nitrants.

Brevet G n° 5461.

Inscrit le 31 mai 1889. — Exposé le 25 juillet 1889.

Préparation de l'α-amidonaphtoldiméthylé.

Addition au brevet n° 47816.

Par la Société pour l'industrie chimique, à Bâle.

Objet du brevet :

On fond avec des alcalis caustiques, l'acide diméthyle-α-naphtylamine monosulfonique obtenu en traitant la diméthyle-α-naphtylamine par l'acide sulfurique légèrement fumant.

Brevet D n° 3820.

Inscrit le 25 avril 1889. — Exposé le 25 juillet 1889.

Couleurs azoïques préparées avec la diamidodibenzylebenzidine et la diamidodibenzyletolidine.

Par Dahl et Ce, à Barmen.

Objet du brevet :

Préparation de couleurs azoïques par la combinaison de tétrazo-dibenzylebenzidine ou de tétrazodibenzyletolidine avec différents naphtols, phénols, amines ou leurs acides sulfoniques ou carboniques, tels que l'acide naphtionique, l'acide β-naphtylamine-β-monosulfonique, etc.

Brevet F n° 3886.

Inscrit le 26 novembre 1888. — Exposé le 25 juillet 1889.

Couleurs coton orangées et brunes.

Addition aux brevets n°s 31658, 44797, 32958 et 44906.

Objet du brevet :

Couleurs azoïques complexes, engendrées par la combinaison des tétrazodérivés du diamidophényletolyle avec tous les amines, phénols, naphtols, acides sulfoniques ou carboniques dérivés que l'on a précédemment combinés aux tétrazodérivés du diamidodiphényle (benzidine) ou du diamidoditolyle (tolidine).

Suit une liste, qu'il est inutile de reproduire, des amines, phénols, naphtols, etc., que l'on peut employer isolément, ou géminer pour obtenir des composés asymétriques. Dans ce cas on fait la réaction en deux temps, avec produit intermédiaire, comme il est d'usage pour ces fabrications.

Brevet F n° 4212.

Inscrit le 21 juin 1889. — Exposé le 29 juillet 1889.

Emploi de mélanges de nitrites alcalins avec des combinaisons amidozoïques ou des nitramines, à l'état de bases, pour la préparation des diazodérivés.

Par Farbwerke Meister Lucius et Bruning.

Objet du brevet :

Préparation de mélange de nitrite alcalin (1 molécule) et de composés amidoazoïques ou de nitramines, à l'état de bases, insolubles dans l'eau. Ces mélanges sont vendus en pâte, à l'usage des teinturiers, pour la teinture directe des tissus en azoïques (1).

Brevet F n° 4155.

Inscrit le 9 mai 1889. — Exposé le 1er août 1889.

Procédé pour isoler l'induline $C^{24} H^{18} Az^{4}$.

Par Meister, Lucius et Bruning.

Objet du brevet :

De la cuite résultant de 2 parties d'amidoazobenzol, 5 parties d'aniline et 3.9 de chlorhydrate d'aniline, nous déplaçons les bases des indulines formées au moyen d'alcali en excès, nous extrayons le mélange des bases par un acide organique faible (acétique, tartrique, citrique, lévulique, etc.). Le sel de l'induline est isolé par évaporation à sec. Cette induline, $C^{24}H^{18}Az^{4}$ est différente de celles connues par les travaux de O.-N. Witt : $C^{18}H^{15}Az^{3}$ (induline type) $C^{30}H^{28}Az^{5}$ et $C^{36}H^{27}Az^{5}$. Elle est soluble à l'état de sel acide organique et offre des propriétés tinctoriales remarquables.

Brevet B n° 9446.

Inscrit le 21 mars 1889. — Exposé le 1er août 1889.

Procédé pour préparer des couleurs rouges substantives au moyen de l'ortho-métatolidine et de la mono-métaméthylebenzidine.

Par Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

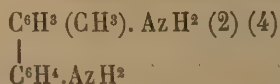
Objets du brevet :

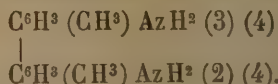
1) Couleur azoïque rouge, substantive, obtenue par combinaison du tétrazodérivé de l'ortho-métatolidine avec 2 molécules d'acide α-naphtionique.

2) Couleur azoïque rouge, substantive, obtenue par combinaison du tétrazodérivé de la monométaméthylebenzidine avec 2 molécules d'acide α-naphtionique.

Description :

Il s'agit des dérivés colorants obtenus au moyen de deux nouveaux homologues de la benzidine :





Rien à signaler de nouveau dans la préparation des azoïques dérivés.

---

(1) Il faudra donc acheter une licence de ce brevet pour avoir le droit de mélanger une nitramine ou un amidoazoïque avec du nitrite ?

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Ce, 2, rue Christine.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

CONTENUES

DANS L'ANNÉE 1889 DU MONITEUR SCIENTIFIQUE

Depuis 1887, date de la Quatrième Série, chaque année se compose de deux volumes pouvant se relier en un seul. — Cette table de 1889 forme donc les 33e et 34e volumes de la collection et la 33e année de sa publication.

A

Académie des sciences.

Académie de médecine.

Avril (livraison 568).

Mai (Livraison 569).

Juin (livraison 570).

Décembre (livraison 576).

C

D

E

F

G

H

Q

R

S

T

U

V

Z

TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

A

B

C

G

N

O

P

T

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la IIe Partie (2e semestre) du tome III (4e série) de l'année 1889

du *Moniteur scientifique.*

Juillet 1889. — 571e Livraison.

Août. — 572e Livraison.

Septembre. — 573e Livraison.

Octobre. — 574e Livraison.

Novembre. — 575° Livraison.

Décembre. — 576e Livraison.



